

OD- 262476 /90

2a

| | |
|---|---|
| <p>90-262476/35 E17 J01 WIPF-24.02.89 WIPF VERP IND AG, 24.02.89-DE-905786 (29.08.90) B01d-03 C07c-45/83 Seph. of diacetyl-contg. mixts of MEK, ethyl acetate, ethanol etc. by extractive rectification followed by counter current extn. with extra-recycling, using water as extn. solvent. C90-113631 R(AT BE CH ES FR GB IT LI NL) AT</p> <p>The separation is claimed of diacetyl-contg. mixts. of MEK, EtOAc, EtOH and water (I), which opt. contain toluene 6, iso-PrOH (IPA), acetic acid (AcOH) and hydrocarbons, esp. n-hexane, with prodn. of MEK (with about 20 wt. % EtOAc and not above 0.5 wt. % EtOH and 0.1 wt. % water, EtOAc (with not above 1 wt. % MEK, 0.5 wt. % EtOH and 0.05 wt. % water) and EtOH (with not above 0.1 wt. % MEK, 1 wt. % water and 1 wt. % EtOAc) of solvent quality suitable for reuse. The process comprises: (a) any AcOH in (I) is neutralised with Na₂CO₃, (b) the interfering diacetyl in neutralised (I) is removed by extractive rectification with water followed by reaction with alkali or alkaline earth hydroxide or carbonate or with oximes (II), or taken off as a concd. lower side stream just above the bottom liq. during the rectification. (c) the distillate from (b) (which should be alcohol-free)</p> | <p>E(10-E4E2, 10-F2B, 10-G2E, 11-Q1) J(1-A2A, 1-C1) E0108</p> <p>is taken off as the upper side stream and separated into (1) a mixt. of 80 wt. % MEK and 20 wt. % EtOAc and (2) almost anhydrous EtOAc by counter-current extn. with extract recycling. (d) the residual water is removed from the refined prod. from (c) by azeotropic dehydration with ethers or hydrocarbons which form azeotropes with b.pt. below 70°C (III); (e) the bottom liq. from (d) is sepd. by rectification into practically pure EtOAc and toluene. (f) most of the water used as counter-current extn. solvent is recovered from the extract by distn. and recycled and part of the organic phase of the condensed ternary MEK/EtOAc/water mixt. is returned to the counter-current extn., and (g) the remaining water is removed from the ternary mixt. by azeotropic distn. with (III) to produce, as bottom prod. a mixt. of MEK and EtOAc in the wt. ratio 80:20.</p> <p>USES/ADVANTAGES The process is useful for separating mixts. (I), partic. those produced as waste prods. in the printing industry. The environmentally acceptable process removes diacetyl</p> |
|---|---|

| | |
|--|---|
| <p>(odorous, intense colour) and separating (I) into solvent-grade MEK, EtOAc and EtOH. SPECIFICALLY (III) is cyclohexane, n-hexane or esp. Me tert.-Bu ether (MTBE); in stage (f), the ternary mixt. is recycled in an extn. stage at the end of the extn.; the feed in the extn. (e.g. in the third stage of 11 stages altogether) is carried out between the end and the beginning of the extn.; (III) is also used as entraining agent in (g) and the same (III) is pref. also used to remove residual water from the refined prod. (EtOAc/toluene/water) and from the crude water-free extract (MEK/EtOAc/water); the aq. phase from (d) is fed into the water-recovery column (K3) and is returned to the residue dehydration (d) along with the distillate (S7) (ternary MEK/EtOAc/water mixt.), without loss of entraining agent; after reaction of the diacetyl in the remaining aq. soln. of alcohols (pref. EtOH and IPA), these alcohols are recovered by distn. The feed comprises 25-30 wt. % MEK, 25-35 wt. % EtOAc, 20-25 wt. % EtOH, 10-15 wt. % water, 1 wt. % IPA, 0.5 wt. % toluene, 0.2 wt. % hydrocarbons, pref. n-hexane (Hex), 2.5 wt. % ethoxypropanol and propylene glycol methyl ether (Ethoxy), 0.2 wt. % AcOH and 0.2 wt. % diacetyl (IV), and the stages comprise:</p> | <p>(a) neutralisation as above. (b) neutralised feed (S1) is split into streams S2, S3, and S5 by extractive rectification in column K1, using recycled water stream S4. (c) mixt. S3 (1:3 MEK/Hex; 1 wt. % water) is taken as the upper phase from a separator (A1) at the top of K1, and is then suitable for further use, and the lower aq. phase is returned to the column. (d) all the diacetyl, together with EtOH, IPA, Ethoxy (and any Na₂CO₃), is taken off in aq. soln. from the bottom (S2) of K1, while most of the MEK and EtOAc is removed, or (e) the diacetyl which has accumulated just above the bottom of K1 is removed as a concd. lower side stream, (f) distillate S5 is removed as an upper side stream from K1 (this comprises MEK and EtOAc (1:1), with 5 wt. % water and 1 wt. % toluene, but no diacetyl or alcohols), (g) rectification aid in K1 is water from the bottom columns K2 and K3. (h) water from the bottom (S2) of column K1 is recovered for recycling in K2 with a mixt. of EtOH/IPA/Ethoxy/diacetyl/water as distillate (S11), while the bottom stream (S12) is used in K1 and as solvent (S27) or (S14) in the counter-current extn. (removing from the cycle an amt. corresp. to the water content of the feed and any fresh water</p> |
|--|---|

| | |
|---|---|
| <p>90-262476/35</p> <p>added to the solvent), (i) water is removed from S11 by known methods for the prodn. of absolute alcohol, while the diacetyl is destroyed by reaction with (II) without loss of EtOAc or MEK (already removed from the mixt.) and the black decompsn. prods. are disposed of, (j) distillate S5 and recycled extract S8 are subjected to countercurrent extn. with water (S14) as solvent, (k) aq. extract (S6) from the extn. contains 83 wt. % water and MEK and EtOAc in the ratio at least 4:1, and the raffinate (S15) contains 93 wt. % EtOAc and 3 wt. % water and practically all the toluene (about 2 wt. %), (l) amts. of extractant water and recycled extract are balanced so that the amt. of MEK in (S15) does not exceed 1 wt. % (m) the extract S6 and the aq. phase (S21) from separator A2 are processed in a pre-dehydrating column (K3) to produce a distillate (S7) consisting of a water-satd. mixt. of 72 wt. % MEK and 18 wt. % EtOAc part of which is recycled (as S8) and part added (as S9) to column K4 to remove residual water, and water as bottom prod. (S10) which is recycled to K1, so that the operation of K3 and K4 is stable</p> | <p>towards residual concentrations in stream S21. (n) the MEK/EtOAc mixt. (contg. 10 wt. % water) is dehydrated in K4 by azeotropic distn. with an ether (pref. MTBE), and the dry mixed (4:1) solvent (S22) is taken from the bottom as vapour, to ensure a cleaner prod., (o) phase S15 from the extn. (mainly EtOAc satd. with water) is similarly dehydrated in column K5 (pref. with MTBE), (p) distillates S17 and S16 from columns K3 and K4 are combined as stream S18 and passed to separator A2, and (q) the anhydrous bottom prod. (S23) from K5 (contg. 97 wt. % EtOAc, 2 wt. % toluene and 1 wt. % MEK), is separated in column K6 by simple (dis)continuous rectification, to give toluene with 1 wt. % EtOAc (S25) and a distillate (S24) contg. 99 wt. % EtOAc and 1 wt. % MEK; azeotropic rectification in K4 and K5 is carried out with EtOEt, EtO-vinyl, MeOPr, MeO-propenyl, iso-PrO-vinyl, isopropenyl-OEt, EtOPr, Pr-O-vinyl, allyl-O-vinyl, iso-Pr₂O-cis- or trans-1-butenyl-OMe or tert.-butenyl ether, pref. with the same ether in both columns.</p> |
|---|---|

| | | | |
|---------------|------------|-------------|-----------|
| VERSCHLUSSELT | KORRIGIERT | BEMERKUNGEN | BLATT-NR. |
| Coxbelli | Kotler | CA.....: | 1 2 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

OD- 262476 /90

The distillate S11 from column K2 (see Fig. 1; contg. 16.8 g EtOH, 2.8 g IPA, 0.17 g diacetyl, 1.62 g MEK, 2.7 g Ethoxy, and water) was heated for a short time with NaOH soln., and distilled to give a mixt. of 17.8 g EtOH, 2.9 g IPA, 0.0 g diacetyl, 1.66 g MEK, 2.5 g Ethoxy and water, which was suitable for recycling.
The bottom product was coloured black with decompsn. prods. of diacetyl and contained 0.005 g EtOH, 0 g IPA, 0.0 g diacetyl, 0.001 g MEK, 0.06 g Ethoxy and water. (26pp 1712RBHDwgNo1/1).
(G) ISR: US-2702783 US2862853 SU1318585 SU-250121 US4470881
2. Jnl. Ref.

Figure is not suitable for reproduction.

EP-384458-A/3

113: 233722d Process and apparatus for the separation of diacetyl-containing mixtures from mixtures of MEK, ethyl acetate, ethanol, and water, and, optionally, toluene and n-hexane. Blumrock, Karl Hans; Schembecker, Gerhard; Cyris, Peter (WIPF A.-G.) Ger. Offen. DE 3,905,786 (Cl. C07B63/00), 30 Aug 1990. Appl. 24 Feb 1989; 24 pp. The title process, which produces solvent-grade compds., comprises the extractive distn. and subsequent countercurrent extn. with ext. recycling. The two processes are carried out using water as an auxiliary solvent. Process flow diagrams are presented.

Referate aus CHEMICAL PATENTS INDEX von DERWENT

| VERSCHLOSSELT | KORRIGIERT | BEMERKUNGEN | BLATT-NR. | BLATTZAHL |
|---------------|------------|-------------|-----------|-----------|
| | | CA.....: | 2 | 2 |

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

D 2

Z

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 384 458
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90103447.0

(22) Anmeldetag: 22.02.90

(51) Int. Cl.⁵: **B01D 3/00, B01D 3/40,**
B01D 3/34, B01D 3/36,
C07C 45/83

(30) Priorität: 24.02.89 DE 3905786

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.08.90 Patentblatt 90/35(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH ES FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **Wipf AG Verpackungen**
Industriestrasse
CH-8604 Volketswil(CH)

(72) Erfinder: **Simmrock, Karl-Hans, Dipl.-Chem.,**
Dr. Prof.
Karoline-Zorwald-Strasse 4
D-4600 Dortmund(DE)
Erfinder: **Schembecker, Gerhard, Dipl.-Ing.**
Ackfelder Strasse 4
D-4724 Wadersloh(DE)
Erfinder: **Cyris, Peter**
Blaumenacker 17
D-4600 Dortmund 50(DE)

(74) Vertreter: **Betten & Resch**
Reichenbachstrasse 19
D-8000 München 5(DE)

(54) **Verfahren zur Trennung von diacetylhaltigen Gemischen aus Methylethylketon, Ethylacetat, Ethanol, Wasser sowie gegebenenfalls Toluol und n-Hexan.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung, mit deren Hilfe es möglich ist, diacetylhaltige Gemische aus Methylethylketon, Ethylacetat, Ethanol und Wasser, die gegebenenfalls Toluol, Isopropanol, Essigsäure und Kohlenwasserstoffe, insbesondere n-Hexan, enthalten, unter Bildung von wiederverwendbarem Methylethylketon (mit etwa 20 Gew.-% Ethylacetat, höchstens etwa 0,5 Gew.-% Ethanol und höchstens etwa 0,1 Gew.-% Wasser), Ethylacetat (mit höchstens etwa 1 Gew.-% Methylethylketon, höchstens etwa 0,5 Gew.-% Ethanol und höchstens etwa 0,05 Gew.-% Wasser) und Ethanol (mit höchstens etwa 0,1 Gew.-% Methylethylketon, höchstens etwa 1 Gew.-% Wasser und höchstens etwa 1 Gew.-% Ethylacetat) von Lösungsmittelqualität unter Anwendung einer Extraktiv-Rektifikation und einer sich daran anschließenden Gegenstrom-Extraktion mit Extraktückführung, die beide im wesentlichen unter Verwendung von Wasser als Hilfs- bzw. Lösungsmittel durchgeführt werden.

EP 0 384 458 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung von diacetylhaltigen Gemischen aus Methylethylketon, Ethylacetat, Ethanol und Wasser, die gegebenenfalls Toluol, Isopropanol, Essigsäure und Kohlenwasserstoffe, insbesondere n-Hexan, enthalten, wie sie insbesondere in der Druckindustrie als Abfallprodukte anfallen, zur Rückgewinnung von wiederverwendbarem Methylethylketon (mit etwa 20 Gew.-% Ethylacetat, höchstens etwa 0,5 Gew.-% Ethanol und höchstens etwa 0,1 Gew.-% Wasser), Ethylacetat (mit höchstens etwa 1 Gew.-% Methylethylketon, höchstens etwa 0,5 Gew.-% Ethanol und höchstens etwa 0,05 Gew.-% Wasser) und Ethanol (mit höchstens etwa 0,1 Gew.-% Methylethylketon, höchstens etwa 1 Gew.-% Wasser und höchstens etwa 1 Gew.-% Ethylacetat) von Lösungsmittelqualität.

Die umweltfreundliche und wirtschaftliche Aufarbeitung von Abfall-Lösungsmittelgemischen, wie sie in der chemischen Industrie, insbesondere in der Druckindustrie, in großen Mengen anfallen, ist ein Problem, das immer mehr an Bedeutung gewinnt, da die einschlägigen gesetzlichen Vorschriften zunehmend strenger werden, so daß die zulässigen Höchstgrenzen für Lösungsmittelgehalte in der Abluft und in Abwässern immer weiter herabgesetzt werden, um vermutete oder tatsächlich aufgetretene Umweltschäden zu verhindern.

Man ist daher seit langem bemüht, derartige Abfall-Lösungsmittelgemische möglichst wirtschaftlich so wiederaufzuarbeiten, daß die darin enthaltenen Lösungsmittelkomponenten in geeigneten chemischen Prozessen wiederverwendet werden können.

Typische, hauptsächlich in der Druckindustrie als Abfallprodukte anfallende Lösungsmittelgemische bestehen aus

etwa 25 bis etwa 30 Gew.-% Methylethylketon (MEK)
 etwa 25 bis etwa 35 Gew.-% Ethylacetat (EtOAc)
 etwa 20 bis etwa 25 Gew.-% Ethanol (EtOH)
 etwa 10 bis etwa 15 Gew.-% Wasser (H₂O)
 etwa 1 Gew.-% Isopropanol (IPA)
 etwa 0,5 Gew.-% Toluol (Tol)
 etwa 0,1 Gew.-% Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise n-hexan (Hex)
 etwa 2,5 Gew.-% Ethoxypropanol + Propylenglycolmethyläther (Etoxy),
 etwa 0,2 Gew.-% Essigsäure (AcOH) und
 etwa 0,2 Gew.-% Diacetyl (Diac),

aus denen Methylethylketon, Ethanol und Ethylacetat frei von Diacetyl zurückgewonnen werden sollen, so daß sie als Lösungsmittel wiederverwendbar sind. Um diese Bedingungen zu erfüllen, müssen sie folgenden Reinheitskriterien genügen:

Methylethylketon darf höchstens etwa 20 Gew.-% Ethylacetat, höchstens etwa 0,5 Gew.-% Ethanol und höchstens etwa 0,1 Gew.-% Wasser enthalten,
 Ethylacetat darf höchstens etwa 1 Gew.-% Methylethylketon, höchstens etwa 0,5 Gew.-% Ethanol und höchstens etwa 0,05 Gew.-% Wasser enthalten und
 Ethanol darf höchstens etwa 1 Gew.-% Methylethylketon, höchstens etwa 1 Gew.-% Wasser und höchstens etwa 1 Gew.-% Ethylacetat enthalten.

Das darin enthaltene Diacetyl ist wegen seines Geruches und seiner intensiven Färbung so weitgehend zu entfernen, daß die zurückgewonnenen Lösungsmittel einer sensorischen Prüfung standhalten.

Es gibt zwar bereits zahlreiche Verfahren zur Trennung von Mehrstoffgemischen, auch solchen der vorgenannten Art, diese sind jedoch entweder technisch außerordentlich aufwendig und daher unwirtschaftlich, oder sie liefern die gewünschten Regenerate nicht in der erforderlichen Qualität.

So ist beispielsweise aus der US-PS 2 702 783 ein Verfahren zur Auftrennung eines Ausgangsgemisches aus Ethylacetat, Ethanol, Methylethylketon und Wasser bekannt, das die Abtrennung eines Ethylacetat/Ethanol/H₂O-Azeotrops als Kopfprodukt einer Fraktionierkolonne und die Extraktion von Ethanol aus dem Kopfprodukt mit Wasser als Lösungsmittel, die Reindarstellung von Ethylacetat aus dem dabei erhaltenen Raffinat als Sumpfprodukt einer weiteren Ethylacetat/H₂O-Azeotrop-Destillation und die Abtrennung von Ethylacetat aus dem bei der Extraktion erhaltenen Extrakt als azeotropes Gemisch mit Ethanol und Wasser umfaßt.

Aus der US-PS 2 862 853 ist die Zurückgewinnung von Methylethylketon aus einem Gemisch mit 30 bis 60 Gew.-% Methylethylketon, 5 bis 7 Gew.-% niederen aliphatischen Alkoholen (z.B. Isopropanol, Ethanol), 10 bis 70 Gew.-% Estern von niederen aliphatischen Alkoholen (z.B. Ethylacetat) und Wasser bekannt. Bei diesem bekannten Verfahren erfolgt die Trennung in zwei Extraktiv-Destillationskolonnen, die jeweils mit Wasser betrieben werden. Als Kopfprodukt wird dabei eine Methylethylketon-Ester-Fraktion erhalten, während als Sumpfprodukt eine Alkohol-Wasser-Fraktion erhalten wird. Das Kopfprodukt wird einer weiteren Extraktiv-Destillation unter Zulauf von Wasser als Lösungsmittel unterzogen.

Es sind auch bereits zahlreiche weitere Verfahren zur Trennung von Mehrstoffsystemen bekannt, in

denen die unterschiedlichsten Lösungsmittel und/oder Extraktionsmittel, vorzugsweise Diethylenglycol und Dimethylformamid, zur Durchführung von Fraktionierungen und/oder Extraktionen eingesetzt werden.

Allen diesen Verfahren zur Auftrennung von Stoffgemischen ist jedoch gemeinsam, daß sie Probleme mit sich bringen, wenn in dem Ausgangsgemisch Diacetyl und Isopropanol als Verunreinigungen enthalten sind.

Aufgabe der Erfindung war es daher, eine Möglichkeit zu finden, mit deren Hilfe es möglich ist, auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise Lösungsmittelgemische der eingangs genannten Art, wie sie insbesondere in der Druckindustrie als Abfallprodukte anfallen, so aufzubereiten, daß die darin enthaltenen Hauptkomponenten Methylethylketon, Ethanol und Ethylacetat als Lösungsmittel wiederverwendbar sind und die übrigen darin enthaltenen Komponenten in einer Form erhalten werden, die ihre umweltunschädliche Beseitigung ermöglicht.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst werden kann, daß ein Lösungsmittel-Ausgangsgemisch der vorgenannten Art einer Extraktiv-Rektifikation unter Verwendung von Wasser als Hilfsstoff und anschließend einer Gegenstrom-Extraktion unter Rückführung des Extraktes, in der ebenfalls Wasser als Hilfsmittel verwendet wird, unterzogen wird.

Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Trennung von diacetylhaltigen Gemischen der eingangs genannten Art, wie sie in den beiliegenden Patentansprüchen charakterisiert sind.

Das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren gemäß den beiliegenden Patentansprüchen bietet gegenüber den Verfahren gemäß Stand der Technik die folgenden technischen Vorteile:

(a) Die Verwendung von zusätzlichen, nicht im Ausgangsgemisch vorhandenen fremden Hilfsstoffen wird vermieden;

(b) das Verfahren stabilisiert sich in seinen Kreisläufen weitgehend selbst, falls an einer Stelle im Verfahren die vorgesehenen Reinheiten oder Mengenströme nicht erfüllt werden; und

(c) sowohl die Abtrennung des Diacetyls von Methylethylketon und Ethylacetat als auch die weitere Auftrennung der dabei erhaltenen Massenströme werden weitestgehend mit dem umweltfreundlichen Rektifikations-Hilfsmittel bzw. Lösungsmittel Wasser durchgeführt.

Der obengenannte Vorteil (b) ist insbesondere dann besonders ausgeprägt, wenn beim Aufarbeiten von aus mehreren Quellen stammenden Lösungsmittelgemischen weder die Zusammensetzungen noch die durchzusetzenden Mengen der einzelnen Komponenten genau bekannt sind.

Die Verwendung von Wasser als Hilfsstoff in der Extraktiv-Rektifikations-Stufe bietet darüber hinaus die folgenden Vorteile:

- EtOH, Etoxy und IPA werden in den Sumpf der Extraktiv-Rektifikations-Kolonne gedrückt,
- MEK und EtOAc gehen nahezu quantitativ in das Destillat,
- das Diacetyl kann im Sumpfablauf der ersten Stufe durch Alkalizusatz zerstört werden,
- das Destillat ist arm an Wasser (Azeotropbildung),
- für das anfallende Destillat, bestehend aus MEK, EtOAc und H₂O, sind wirtschaftliche Aufarbeitungsmöglichkeiten gegeben,
- der Siedepunkt des Wassers liegt niedrig, so daß es leicht gestrippt werden kann,
- die Regeneration des Hilfsstoffes ist, zumindest aus Kostengründen, nicht notwendig und
- die Aufkonzentrierung der im Sumpf enthaltenen Alkohole EtOH und IPA ist leicht möglich.

Das einen Gegenstand der Erfindung bildende erfindungsgemäße Verfahren zur Trennung von diacetylhaltigen Gemischen der vorgenannten Art zeichnet sich insbesondere durch die nachstehend angegebene Kombination von Verfahrensmaßnahmen aus, wobei darauf hinzuweisen ist, daß auch die einzelnen Verfahrensmaßnahmen für sich allein erfinderisch sind, insbesondere

(α) die Abtrennung von Diacetyl aus dem diacetylhaltigen Ausgangsgemisch,

(β) die Gegenstrom-Extraktion mit Rückführung der organischen Phase des ternären Gemisches aus Methylethylketon, Ethylacetat und Wasser zur Erzeugung von Methylethylketon/Ethylacetat in einem Gewichtsverhältnis von (50 bis 85) : (15 bis 50), vorzugsweise 80 : 20, sowie von wasserfreiem Ethylacetat und

(γ) die azeotrope Entwässerung von Methylethylketon/Ethylacetat und von Ethylacetat mittels Kohlenwasserstoffen und Äthern, vorzugsweise Äthern, insbesondere Methyltert-butyläther:

a) die in dem Ausgangsgemisch gegebenenfalls enthaltene Essigsäure wird durch Neutralisation mit Natriumcarbonat eliminiert;

b) das durch Farbe und Geruch störende, in dem neutralisierten Ausgangsgemisch enthaltene Diacetyl wird durch Extraktiv-Rektifikation mit Wasser und nachfolgende Umsetzung mit Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, Alkali- oder Erdalkalicarbonaten oder Oximen entfernt oder als unterer Seitenstrom in aufkonzentrierter Form kurz oberhalb des bei der Extraktiv-Rektifikation entstehenden Sumpfes abgezogen;

c) das bei der Extraktiv-Rektifikation in der Stufe (b) entstehende Destillat wird als oberer Seitenstrom abgezogen und durch Gegenstrom-Extraktion mit Extratrückführung in ein Mischlösungsmittel

aus etwa 80 Gew.-% Methylethylketon und etwa 20 Gew.-% Ethylacetat (wasserfrei gerechnet) und in nahezu wasserfreies Ethylacetat zerlegt;

d) die Entfernung des restlichen Wassers aus dem bei der Gegenstrom-Extraktion in der Stufe (c) entstehenden Raffinat erfolgt durch azeotrope Entwässerung mittels Äthern oder Kohlenwasserstoffen, deren azeotrope Siedepunkte mit Wasser unterhalb 70 °C liegen;

e) Auftrennung des in der Stufe (d) erhaltenen Sumpfprodukts durch Rektifikation in praktisch reines Ethylacetat und praktisch reines Toluol;

f) Rückgewinnung und Rückführung der Hauptmenge des als Lösungsmittel für die Gegenstrom-Extraktion dienenden Wassers aus dem Extrakt der Gegenstrom-Extraktion durch Abdestillieren und Rückführung eines Teils der organischen Phase des dabei entstehenden kondensierten ternären Methylethylketon-Ethylacetat-Wasser-Gemisches in die Gegenstrom-Extraktion; und

g) Entfernung des restlichen Wassers aus dem ternären Methylethylketon-Ethylacetat-Wasser-Gemisches durch azeotrope Entwässerung mittels Äthern oder Kohlenwasserstoffen, deren azeotrope Siedepunkte mit Wasser unterhalb 70 °C liegen, unter Bildung eines Sumpfprodukts aus Methylethylketon und Ethylacetat im Gewichtsverhältnis 80:20.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert, wobei zeigen:

Abb. 1 ein Fließbild, das die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in schematischer Darstellung erläutert;

Abb. 2 ein Fließbild, das die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer praxisnahen Ausführungsform mit zusätzlich eingezeichneten Wärmetauschern W (Kondensatoren, Verdampfern, Vorwärmern), Behältern B und Abscheidern A, erläutert; und

Abb. 3 ein Fließbild des erfindungsgemäßen Verfahrens, aus dem die qualitativen und quantitativen Zusammensetzungen der Massenströme bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ersichtlich sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend anhand einer detaillierten Beschreibung der einzelnen Verfahrensschritte näher erläutert.

Es bedeuten:

S(xx) : Massenstrom xx

W(xx) : Wärmetauscher xx (Kondensator, Verdampfer, Vorwärmer)

B(xx) : Behälter xx

K(x) : Rektifikationskolonne Nr.(x)

Feed : zu regenerierendes Ausgangsgemisch S(1)

Konzentrationen und Massenströme sind in den nachstehenden Schaubildern aufgeführt.

Bezeichnung der Stoffe:

Diac : Diacetyl

EtOAc : Ethylacetat

EtOH : Ethanol

Etoxy : Ethoxypropanol + Propylenglykoldimethylether

MEK : Methylethylketon

MTBE : Methyl-tert.-butylether

Tol : Toluol

IPA : Isopropanol

Das Fließbild des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Abb. 1 und Abb. 2 dargestellt. Die qualitative und quantitative Zusammensetzung der in den einzelnen Stufen fließenden Massenströme ist in Abb. 3 dargestellt.

In der Rektifikationskolonne K(1) wird durch Extraktivrektifikation mit einem zurückgeführten Wasserstrom S(4) der aus dem Lagerbehälter B(1) kommende neutralisierte Zulauf S(1) in die drei Ströme S(2), S(3) und S(5) zerlegt. (Abb. 2).

Am Kopf der Kolonne K(1) wird ein Gemisch S(3) aus ca. 1/4 MEK und 3/4 n-Hexan (mit ca. 1 % Wasser) als obere Phase im Phasenabscheider A(1) (Abb. 2) abgezogen; die untere, wässrige Phase fließt in die Kolonne zurück (Abb. 2). Das anschließend getrocknete Lösungsmittelgemisch aus n-Hexan und MEK wird der weiteren Verwendung zugeführt.

Mit dem Sumpf S(2) wird das gesamte Diacetyl zusammen mit EtOH, IPA, Etoxy (sowie evtl. vorhandenen geringen Mengen Natriumacetat aus der vorgeschalteten Essigsäureneutralisation) in wässriger Lösung abgezogen. Eine weitgehende Entfernung von MEK und EtOAc aus dem Sumpfstrom ist zweckmäßig, da diese Komponenten des Zulaufs S(1) ansonsten bei einer möglichen Rückgewinnung der Alkohole aus dem Abwasser in der dafür erforderlichen Kolonne K(2) gemeinsam mit EtOH/IPA-Etoxy im Destillat S-

(11) erscheinen.

Darüber hinaus hat sich bei den Versuchen gezeigt, daß Diacetyl kurz oberhalb des Sumpfes angereichert ist und bequem als unterer Seitenstrom in aufkonzentrierter Form abgezogen werden kann.

Als oberer Seitenstrom wird aus der Kolonne K(1) ein Destillat S(5) abgezogen, das - frei von Diacetyl und auch frei von Alkoholen - etwa je zur Hälfte aus MEK und EtOAc, neben 5 % Wasser und ca. 1 % Toluol, besteht. Diesen Strom S(5) weitgehend frei von EtOH zu halten ist ein günstiger Nebeneffekt, da EtOH, MTBE und Wasser ein ternäres Azeotrop bilden, was sich bei der späteren Entwässerung in den Kolonnen K(4) und K(5) nachteilig auswirken würde (siehe dort).

Das als Rektifikationshilfsstoff eingesetzte Wasser S(4) ist ein Regenerat (Teil des Sumpfabzugs) aus den Entwässerungs-Kolonnen K(2) und K(3). Geringe Restgehalte an MEK- und EtAOc stören nicht.

In der Kolonne K(2) wird aus dem Sumpfprodukt S(2) der Kolonne K(1) der Hilfsstoff Wasser für die Kreisläufe zurückgewonnen, indem man ein Gemisch aus EtOH/IPA/Etoxy/Diacetyl/Wasser als Destillat S(11) abzieht. Der Sumpfstrom S(12) dient zur Extraktiv-Rektifikation in Kolonne K(1) und als Lösungsmittel S(27) bzw. S(14) der Extraktion.

Eine dem Wassergehalt des Feed und der Frischwasserzufuhr zum Lösungsmittel S(14) entsprechende Menge S(26) des Stromes S(27) muß hier ausgeschleust werden. Mit dieser Ausschleusung verläßt auch das in geringen Mengen bei der Neutralisation gebildete Natriumacetat das Verfahren, falls es nicht schon zuvor aus dem Zulauf der Kolonne K(1) entfernt worden war.

Das Destillat S(11) kann nach einem der bekannten Verfahren der Alkoholabsolutierung vom Wasser befreit werden. In dieser, im Fließbild nicht aufgeführten Einrichtung, wird das Diacetyl durch Zugabe kleiner Mengen Alkalihydroxid oder Alkalicarbonat durch Kochen zerstört bzw. aufwendiger durch Reagentien wie Hydroxylamin, Alkalisulfid oder dgl. chemisch gebunden. Auf diese Weise läßt sich Diacetyl, ohne Verluste durch Verseifung von EtOAc oder durch Umsetzung von MEK, die beide bereits aus dem Gemisch entfernt wurden, dem Gemisch entziehen. Das dort mit tiefschwarzen Zersetzungsprodukten des Diacetyls in sehr geringer Menge als Sumpfprodukt anfallende Abwasser muß ausgeschleust werden.

Das Destillat S(5) wird zu der mit Wasser S(14) als Lösungsmittel ausgeführten Gegenstromextraktion (mit Extratrücklauf S(8)) geführt.

In der Gegenstromextraktion mit Extratrücklauf fällt als Extrakt eine wäßrige Lösung S(6) an, in der das Verhältnis MEK:EtOAc mindestens 4:1 beträgt. Dieser Extrakt S(6) enthält ungefähr 83 % Wasser.

Im Raffinat S(15) befindet sich neben ca. 93 % EtOAc und 3 % Wasser praktisch das gesamte Toluol (ca. 2 %). Die Menge des Extraktionsmittels Wasser und der Extratrücklauf sind so aufeinander abzustimmen, daß der MEK-Gehalt des Raffinatgehaltes 1 Gew% nicht überschreitet, um die Reinheitsanforderung des EtOAc zu erfüllen.

Die Aufarbeitung des Extraktstromes S(6) beginnt mit der Vor-Entwässerungs-Kolonne K(3).

Dort erhält man ein Destillat S(7), bestehend aus einem wassergesättigten Gemisch von 72 % MEK und 18 % EtOAc, das teils als Extratrücklauf S(8) dient und teils zur Befreiung von restlichem Wasser der Kolonne K(4) als S(9) zugeführt wird.

Im Sumpf fällt Wasser S(10) an, das zur Extraktiv-Rektifikation in Kolonne K(1) dient. Durch diese Rückführung verhält sich die Kolonne K(3) betriebsstabil gegen Restkonzentrationen im Sumpfstrom S(10). So kann auf diesem Wege sichergestellt werden, daß eventuell in den Extraktzulauf S(5) in geringen Mengen geratenes EtOH, das letztlich bei der Entwässerung mit MTBE als ternäres Azeotrop MTBE/Wasser/EtOH im Strom S(18) erscheint, über die wäßrige Phase S(21) des dortigen Abscheiders und über den Sumpfstrom S(10) aus Kolonne K(3) wieder in die Hauptkolonne K(1) zurückströmt. Von dort gelangt es mit dem bereits vorhandenen EtOH in den Sumpfablauf S(2). Diese Schaltung führt zu einer Selbststabilisierung des Verfahrens, die sich aus den obengenannten Gründen als vorteilhaft herausgestellt hat.

In der Kolonne K(4) wird das ca. 10 % Wasser enthaltende MEK/EtOAc-Gemisch durch Azeotrop-Rektifikation mit beispielsweise MTBE entwässert. Das im Verhältnis 4:1 anfallende, wasserfreie Mischlösungsmittel S(22) aus MEK und EtOAc wird dampfförmig aus dem Sumpf abgezogen, um ein sauberes Produkt zu gewährleisten.

Die aus der Extraktion stammende, vornehmlich EtOAc enthaltende, wassergesättigte Raffinatphase S(15) wird in Kolonne K(5) ebenfalls durch Azeotrop-Destillation mit beispielsweise MTBE entwässert.

Die Destillate S(17) und S(16) aus den Kolonnen K(4) und K(5) sind beide Azeotrope von MTBE mit Wasser und können demzufolge gemeinsam als Strom S(18) auf einen gemeinsamen Abscheider A(2) geführt werden.

Der wasserfreie Sumpfabzug S(23) aus Kolonne K(5) enthält ca. 97 % EtOAc, 2 % Toluol und 1 % MEK und kann durch einfache kontinuierliche oder diskontinuierliche Rektifikation in Kolonne K(6) in ein Toluol S(25) mit ca. 1 % Rest-EtOAc und ein Destillat S(24) mit 99 % EtAOc und 1 % MEK zerlegt werden.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

Ausführungsbeispiele

1) Die einfache Rektifikation eines Gemisches aus

| | |
|------------------|----------|
| Methylethylketon | 36 Gew% |
| Ethanol | 23 Gew% |
| Ethylacetat | 30 Gew% |
| Wasser | 11 Gew% |
| Toluol | Spuren |
| Diacetyl | 0.2 Gew% |

wurde in einem viertägigen Dauerversuch diskontinuierlich in einer 60-bödigen Kolonne bei sehr hohem Rücklauf fraktioniert und sorgfältig analysiert.

Trotz hoher Bodenzahl und hohem Rücklaufverhältnis konnte in dieser Rektifikation ohne Zusatz weiterer Hilfsstoffe nur eine Trennung in die Fraktionen

| 1.Schnitt: | | |
|------------|--|---------------------------------------|
| | 60 Mol% Ethylacetat 30 Mol% Wasser 6 Mol% Methylethylketon 4 Mol% Ethanol | Siedetemperatur ca. 70 ° C (Kp) |
| 2.Schnitt: | | |
| | 55 Mol% Methylethylketon 27 Mol% Wasser 18 Mol% Ethanol | Siedetemperatur ca. 73 ° C (Kp) |
| 3.Schnitt | | |
| | 90 Mol% Ethanol 10 Mol% Wasser | Siedetemperatur ca. 78 ° C (Kp) |

erreicht werden, wobei das Diacetyl über alle Fraktionen verteilt war, wie sich an der Gelbfärbung feststellen ließ. Keiner der vorhandenen Stoffe konnte, weder alleine noch als Gemisch, in gewünschter Reinheit erhalten werden. Dieses Verhalten ist auf das Auftreten von Azeotropen zwischen den eng siedenden Komponenten zurückzuführen.

Folgende Azeotrope sind aus der Literatur bekannt:

| Ternäre Azeotrope | | | | |
|-------------------|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Kp. | Ethylacetat | Ethanol | Wasser | Methylethylketon |
| 70,2° | 58 Mol% 83 Gew% | 11 Mol% 8 Gew% | 31 Mol% 9 Gew% | |
| 72,0° | 40 Mol % 54 Gew% | 50 Mol% 35 Gew% | | 10 Mol% 11 Gew% |

| Binäre Azeotrope: (Literaturwerte) | | | | | |
|------------------------------------|-------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | Kp. | Ethylacetat | Ethanol | Methylethylketon | Wasser |
| Ethylacetat | 77.1° | | 72.2° 40 Mol% 26 Gew% | 76.7° 15 Mol% 13 Gew% | 70.5° 30 Mol% 8 Gew% |
| Ethanol | 78.3° | 72.2° 60 Mol% 74 Gew% | | 74.3° 50 Mol% 61 Gew% | 78.2° 10 Mol% 4 Gew% |
| Methylethylketon | 79.9° | 76.7° 85 Mol% 87 Gew% | 74.3° 50 Mol% 39 Gew% | | 73.3° 35 Mol% 88 Gew% |
| Wasser | 100° | 70.5° 70 Mol% 92 Gew% | 78.2° 90 Mol% 96 Gew% | 73.3° 65 Mol% 88 Gew% | |

Dieser Versuch zeigt, daß die einfache Rektifikation selbst unter sehr hohem Rücklauf mit sehr wirkungsvollen Kolonnen nicht zum gewünschten Erfolg führen kann.

2) Abtrennung des Diacetyls von MEK und EtOAc

Die direkte Zerstörung des Diacetyls in einer wäßrigen Lösung in Gegenwart von MEK und EtOAc durch längeres Erhitzen mit einem Alkalihydroxid, Alkalicarbonat, Erdalkalicarbonat verbietet sich, da sich Alkalien, wie die ausgeführten Versuche zeigen, vornehmlich mit dem Ester unter Bildung von Alkohol und Alkaliacetat umsetzen, es also zu Verlusten an EtOAc, verbunden mit zusätzlicher Abwasserbelastung, kommt. Eine Umsetzung mit carbonylspezifischen Reagentien in solchen Lösungen entfällt ebenfalls, da diese vornehmlich mit dem in hoher Konzentration vorhandenen MEK reagieren.

Da sowohl die chemische Umsetzung/Zerstörung als auch die einfache Rektifikation ausscheiden, wurde versucht, durch eine Rektifikation mit Hilfsstoffen (Extraktiv-Rektifikation) eine Trennung zwischen den Schlüsselkomponenten Diacetyl einerseits und MEK/EtOAc andererseits zu erreichen.

Entsprechende Versuche wurden mit dem bereits in der Literatur zur Trennung von EtOH und EtOAc vorgeschlagenen Ethylenglykol in einer Extraktivrektifikation gefahren.

Als Apparat diente eine kleine, kontinuierlich beschickte Füllkörper-Kolonne.

Durchmesser: 15 mm

Höhe der Schüttung: 150 cm, unterteilt in 6 Schüsse

Füllkörper: Drahtwendeln (2-4 mm Durchmesser)

Bodenzahl: ca. 30 theoretische Böden, getestet mit EtOH/IPA

Zulaufmenge an FEED: 25 g/h (oberhalb des 2. Schusses)

Zulauf an Extraktivstoff: (oberhalb des 5. Schusses)

Gewichtsverhältnis Extraktivstoff (Zusatz) : Feed 8:1

Destillatmenge: 14 g/h (ca. 56 Gew% des FEEDs) *)

Rücklaufverhältnis

(am-Kopf, ohne Berücksichtigung des Zusatzes) \approx 1:3

Als Ergebnis wurde erhalten:

*) entspricht mengenmäßig dem Gehalt an EtOAc + MEK

| Stoff | Konzentrationen Gew% | | |
|-------------------------|----------------------|--------------|----------------------|
| | im Feed | im Destillat | |
| EtOH | 19.5 | 1 | { 2 %} ^{*)} |
| Diac | 0.23 | - | - |
| MEK | 28.8 | 30 | {30 %} |
| EtOAc | 31.1 | 69 | {95 %} |
| Etoxy | 2.3 | - | - |
| Toluol | 1.2 | - | - |
| H2O | 13.3 | 0.1 | - |
| Sumpftemperatur 135 ° C | | | |

^{*)}Die geschweifte Klammer gibt an, wieviel Gew.-% der im Zulauf enthaltenen Komponenten im Destillat erschienen sind.

Die Versuche mit Ethylenglykol zeigen zunächst das erwartete Ergebnis, daß sich nämlich EtOAc als Kopfprodukt abtrennen läßt und MEK vornehmlich in den Sumpf der Kolonne wandert. Das Diacetyl verbleibt bei dem MEK und Alkohol. Es ergaben sich jedoch hohe Bilanzverluste für MEK (ca. 30 % der eingesetzten Menge), was auf die Reaktion des Ethylenglykols mit MEK zum entsprechenden Ketal zurückzuführen ist. Deshalb entfällt beispielsweise die Verwendung von Ethylenglykol als Hilfsstoff für die Extraktivdestillation.

Anmerkung:

Dieses Beispiel für die Extraktivrektifikation beweist, daß die Anwesenheit des Diacetyls und seine Abtrennung für das beschriebene Stoffgemisch weitaus höhere Anforderungen stellt als die bekannte Trennung von MEK, EtOAc und Alkohole, für die Extraktivrektifikationen mit Glykolen vorgeschlagen werden.

5

10

15

20

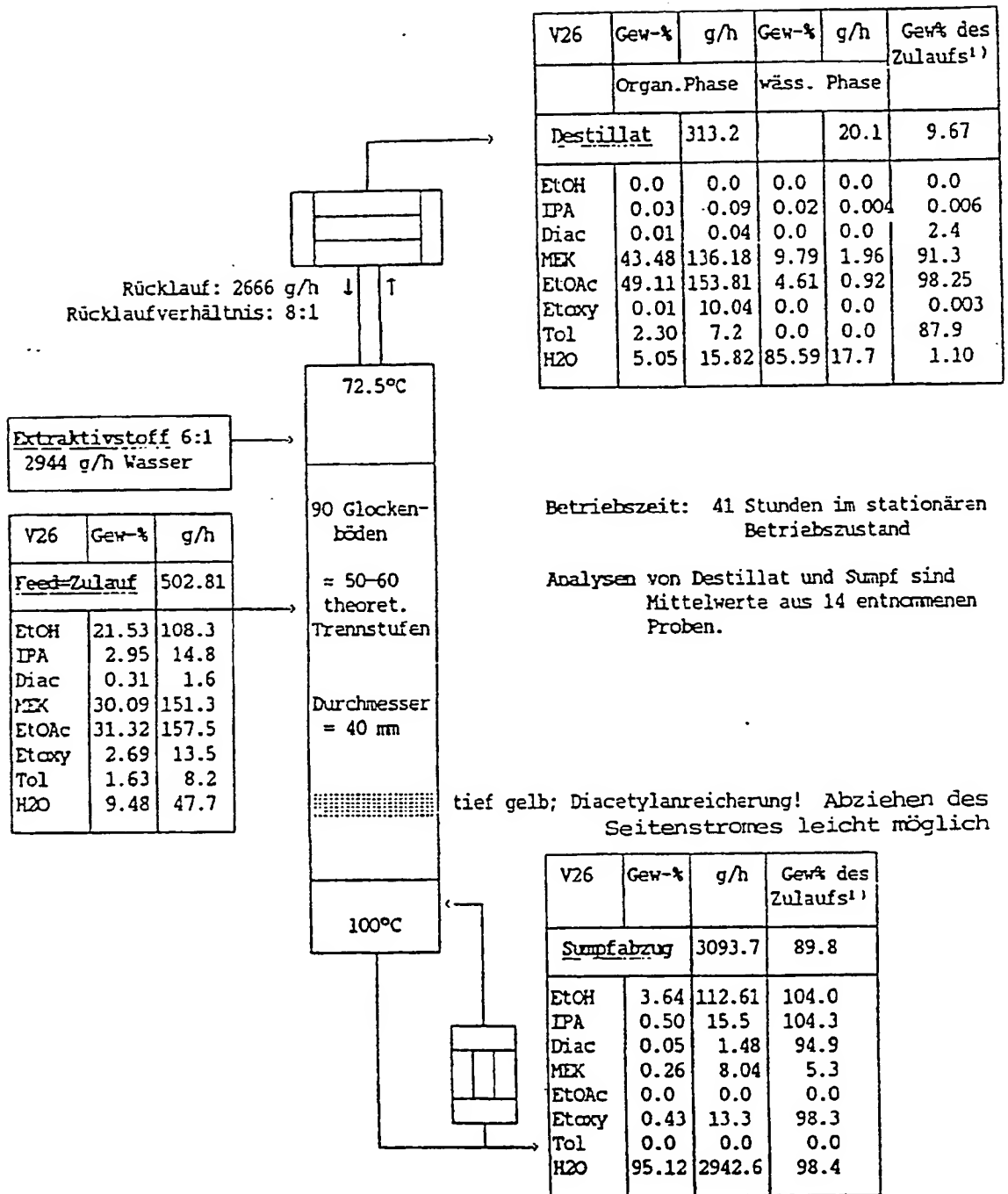
25

30

35

40

45



¹⁾ Bezogen auf Wasserzulauf + Feed (= 3446.7 g/h)

Schaubild 1; Kolonne K1: Extraktivrektifikation mit Wasser zur Abtrennung des Diacetyls von MEK/EtOAc

55

3) Verfahrensstufe Extraktivrektifikation (K1)

Es zeigte sich, daß überraschenderweise das Diacetyl quantitativ von MEK und EtOAc durch eine

Extraktivrektifikation mit Wasser abgetrennt wurde, wenn während der Destillation kontinuierlich eine ausreichende Wassermenge zusätzlich auf den Kopf der Kolonne gefahren wurde.

In einem mehrtägigen kontinuierlichen Dauerversuch wurden die im obigen Schaubild 1 dargestellten Ergebnisse erhalten.

5 Kurz oberhalb des Sumpfes war die Lösung auf den Böden durch die Anreicherung von Diacetyl tiefgelb gefärbt, so daß sich ein Seitenstromabzug des angereicherten Diacetyls anbietet.

10 4) Verfahrensstufe Wasserrückgewinnung (K2)

Aus dem Sumpfablauf der Extraktivrektifikation werden die organischen Lösungsmittel über Kopf abgetrieben, wie es der Kolonne K(2) im Fließschema Abb. 1 oder 2 entspricht; im Sumpf verbleibt nur Wasser.

Die Bedingungen und Ergebnisse des 2. Dauerversuches zeigt das folgende Schaubild 2.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

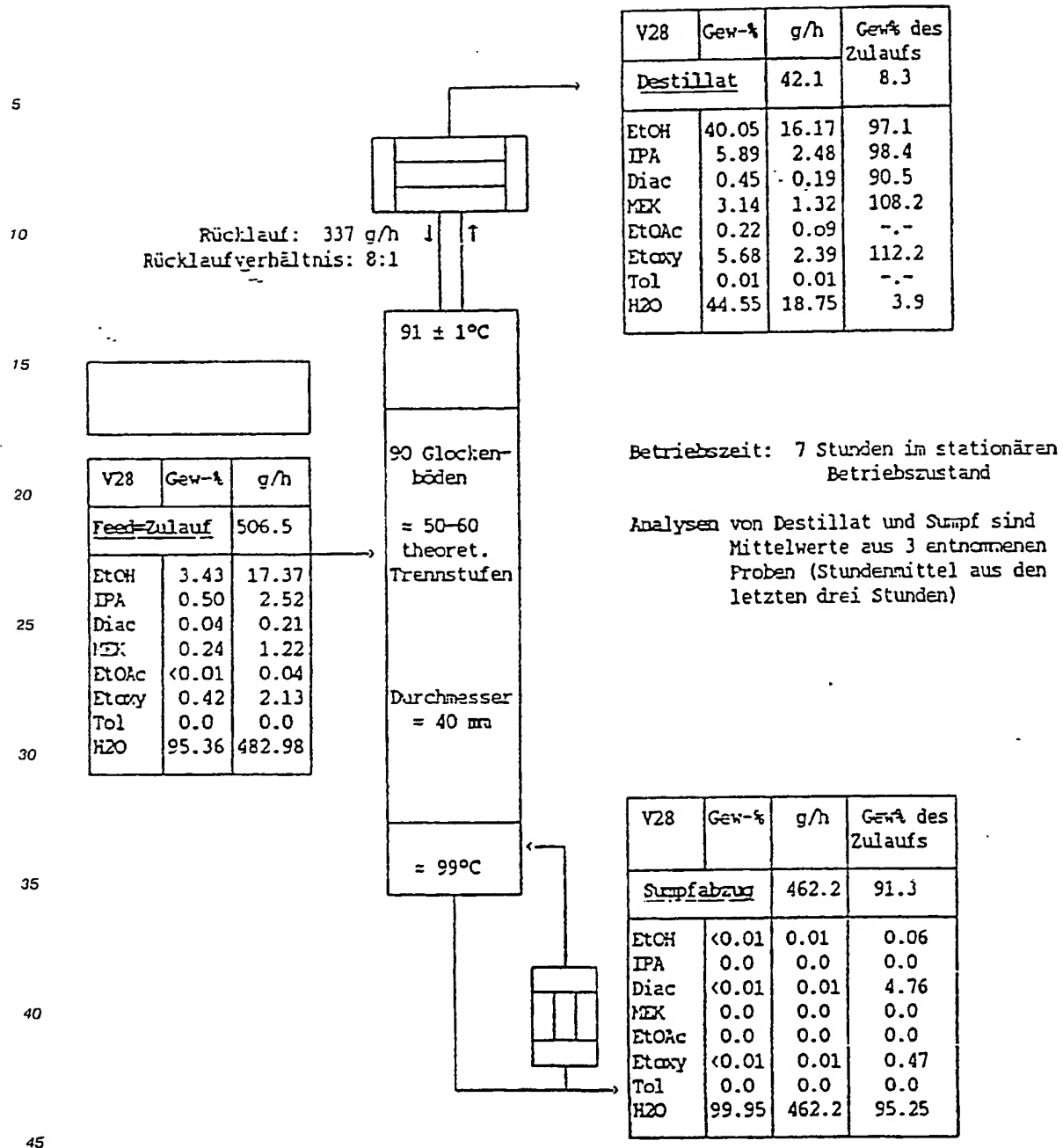


Schaubild 2: Kolonne K2: Regeneration des Kreislaufwassers durch Abdestillieren der organischen Bestandteile

5) Verfahrensstufe Diacetyl-Zerstörung

Das Destillat S(11), bestehend aus den organischen Komponenten EtOH/IPA/Etoxy/Diacetyl und Wasser der Wasserrückgewinnung wird chemisch behandelt, um das Diacetyl in eine nichtflüchtige Substanz zu

überführen.

Für die chemische Umsetzung des Diacetyls kommen in Frage:

1. Hydroxylamin
2. Natriumhydrogensulfit NaHSO_3
3. NaOH
4. Natriumcarbonat Na_2CO_3
5. Natriumbicarbonat NaHCO_3
6. $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$

a) Hydroxylamin.

Die Umsetzung der diacetylhaltigen Lösung S(11) lieferte eine farblose Lösung. Die dabei eingetretene Bildung von Dimethylglyoxim wurde mit Nickel als rote Fällung nachgewiesen.

Diese Reinigungsoperation kommt nur in Frage, wenn keine anderen Ketone (MEK) mehr vorhanden sind.

b) Natriumhydrogensulfit.

Die diacetylhaltige Lösung (Kopfprodukt von Kolonne K(2) aus V28 (siehe Schaubild 2)) setzt sich zwar mit Natriumhydrogensulfit in der Kälte um; bei der anschließenden Rektifikation tritt allerdings wieder Rückspaltung mit SO_2 -Geruch auf. Die Rückspaltung konnte durch Abdestillieren im Vakuum vermieden werden.

c) NaOH .

Die Zugabe von Natronlauge führt bereits bei Zimmertemperatur zur starken Schwarzfärbung der Lösung, aus der sich nach kurzzeitiger Erwärmung alle Wertprodukte (EtOH, IPA und Etoxy) quantitativ abdestillieren ließen. Weder im Destillat, noch im Sumpf ließ sich nach der Destillation Diacetyl nachweisen.

In Gegenwart von EtOAc führte die gleiche Maßnahme zur quantitativen Umsetzung des Alkalis infolge Verseifung des Esters unter Bildung von EtOH und Natriumacetat, ohne daß der Diacetylgehalt wesentlich abnahm.

d) Natriumcarbonat.

Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur langsamer als mit NaOH . Erst beim Erwärmen färbte sich die Lösung durch Umsetzung des Diacetyls schwarz; im Destillat war stets noch Diacetyl nachzuweisen.

In Gegenwart von EtOAc führt auch diese Reaktion zur teilweisen Verseifung des Esters unter Bildung von EtOH und Natriumacetat.

e) Natriumhydrogencarbonat.

Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur noch langsamer als mit Natriumcarbonat. Die Lösung verfärbte sich wiederum beim Sieden schwarz als Zeichen der eingetretenen Umsetzung; im Destillat war Diacetyl stets jedoch noch eindeutig nachzuweisen.

EtOAc wurde nicht in nennenswertem Maße verseift.

f) $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$.

Es trat auch hier eine schwarze Verfärbung beim Abdestillieren auf, aber auch vorhandenes EtOAc ist quantitativ gespalten worden. Im Sumpf kam es gegen Ende der Destillation zu starkem Schäumen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen:

Diacetyl wird am besten durch Kochen mit NaOH quantitativ zersetzt. Die Reaktion kann allerdings

weder in der Rohlösung noch in der Kolonne K(1) während der Extraktivrektifikation ausgeführt werden, da es dort zur bevorzugten Umsetzung der Natronlauge mit EtOAc kommt.

Führt man die Umsetzung erst während der Aufarbeitung des Stromes S(11) aus, dann erhält man sogar die in diesem Strom enthaltenen Alkohole und das Etoxy völlig frei von Diacetyl als recyclingfähiges Material, wie es das folgende Beispiel zeigt:

| Diacetyl-Versuch V35; diskontinuierliche Destillation | | | |
|---|---------|-------|-----------|
| | [g] | [g] | [g] |
| Komponenten. | Einsatz | Sumpf | Destillat |
| EtOH | 16.8 | 0.005 | 17.8 |
| IPA | 2.8 | 0 | 2.9 |
| Diacetyl | 0.17 | 0.0 | 0.0 |
| MEK | 1.62 | 0.001 | 1.66 |
| Etoxy | 2.7 | 0.06 | 2.5 |
| H ₂ O | Rest | Rest | Rest |

6) Verfahrensstufe Alkoholkonzentrierung

Für die Absolutierung von diacetylfreiem EtOH/IPA durch azeotrope oder extraktive Entwässerung sind gängige Routineverfahren bekannt. Sie sind nicht Gegenstand der Erfindung.

7) Verfahrensstufe Extraktion mit Extraktückführung (Trennung von MEK/EtOAc durch Gegenstromextraktion mit Wasser)

Das Destillat S(5) aus der Extraktivrektifikation in Kolonne K(1) wird in einer Gegenstromextraktion (mit Extraktücklauf) mit Wasser als Lösungsmittel in ein wassergesättigtes Raffinat (EtOAc/Toluol) und in einen wassergesättigten Extrakt (MEK:EtOAc = 80:20) zerlegt.

Der in der Extraktivrektifikation mit Wasser in der ersten Kolonne (K1) abgezogene und kondensierte Seitenstrom S(5) enthielt

| | Gew-% | g/h | Gew-% | g/h | Gew% des Zulaufs |
|--|--------------|--------|-------------|-------|------------------|
| | Organ. Phase | | wäss. Phase | | |
| Destillat | | 313.2 | | 20.1 | 9.67 |
| EtOH | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| IPA | 0.03 | 0.09 | 0.02 | <0.01 | 0.006 |
| Diac | 0.01 | 0.04 | 0.0 | 0.0 | 2.4 |
| MEK | 43.48 | 136.18 | 9.79 | 1.96 | 91.3 |
| EtOAc | 49.11 | 153.81 | 4.61 | 0.92 | 98.25 |
| Etoxy | 0.01 | 10.04 | 0.0 | 0.0 | 0.003 |
| Tol | 2.30 | 7.2 | 0.0 | 0.0 | 87.9 |
| H ₂ O | 5.05 | 15.82 | 85.59 | 17.7 | 1.10 |
| Extraktionszulauf (Destillat der Kolonne K1) | | | | | |

Während die wässrige Phase des Kondensats S(5) als Rücklauf in die Kolonne zurückgeführt wurde, ist das MEK, das EtOAc und Toluol in der organischen Phase weiter aufgetrennt worden. Es wurde gefunden, daß sich dazu eine Gegenstromextraktion mit Wasser eignet, wenn man durch eine teilweise Rückführung

von angereichertem Extrakt die Konzentrationsverhältnisse in der Extraktion so einstellt, daß der anfallende Extrakt die beiden Komponenten MEK und EtOAc im Verhältnis 80:20 enthält. Für dieses Gemisch bestehen viele Verwendungsmöglichkeiten. Als Raffinat konnte dann ein EtOAc mit ca. 1 % MEK erhalten werden, das den Anforderungen in zahlreichen Industriezweigen genügt.

Die Anwesenheit von geringen Toluol-Mengen (< 2 Gew.-% in der organischen Phase) hatte auf den Verlauf der Extraktion und die sich einstellenden Verteilungen keinen nennenswerten Einfluß. Bei der Extraktion mit Wasser verbleibt unter den genannten Bedingungen das Toluol, wie die ausführlichen Versuche der nachfolgend aufgeführten Tabelle zeigen, praktisch quantitativ in der Raffinatphase.

Tabelle I:

| Verteilung von Toluol bei der Extraktion zwischen den beiden Extraktionsphasen | | | | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|--------|---------------|-------|-------|-------|------|--------|
| Konzentrationen in Gew.-% | | | | | | | | | | | |
| organische Phase | | | | | | wäßrige Phase | | | | | |
| Toluol | MEK | EtOAc | EtOH | IPA | Wasser | Toluol | MEK | EtOAc | EtOH | IPA | Wasser |
| 0.60 | 6.85 | 75.15 | 14.31 | - | 3.08 | - | 2.30 | 12.90 | 16.07 | - | 68.73 |
| 0.60 | 18.20 | 60.30 | 14.89 | - | 6.01 | - | 6.60 | 12.50 | 15.22 | - | 65.68 |
| 0.50 | 24.90 | 38.00 | 15.50 | - | 21.10 | - | 14.50 | 17.80 | 15.46 | - | 52.24 |
| 14.33 | 23.65 | 59.23 | 0.07 | 0.03 | 2.69 | - | 12.08 | 3.59 | 0.82 | 1.13 | 82.38 |
| 14.66 | 23.63 | 58.92 | 0.07 | 0.05 | 2.67 | - | 12.14 | 3.56 | 0.83 | 1.12 | 82.36 |
| 28.89 | 12.80 | 54.85 | 0.02 | 0.005 | 2.44 | 0.04 | 2.55 | 4.05 | 0.07 | 0.01 | 93.28 |

Die Versuche ergaben weiterhin, daß keine nennenswerte Konzentration an EtOH im Extraktionszulauf vorhanden sein darf, da EtOH als Lösungsvermittler zwischen EtOAc, MEK und Wasser die Extraktion eines 20:80-Gemisches aus MEK/EtOAc verhindert. So erlaubt die Anwesenheit von 15 Gew.-% EtOH, daß die Extraktion bestenfalls ein Gemisch aus MEK und EtOAc im Verhältnis von 50:50 Gew.-% liefert.

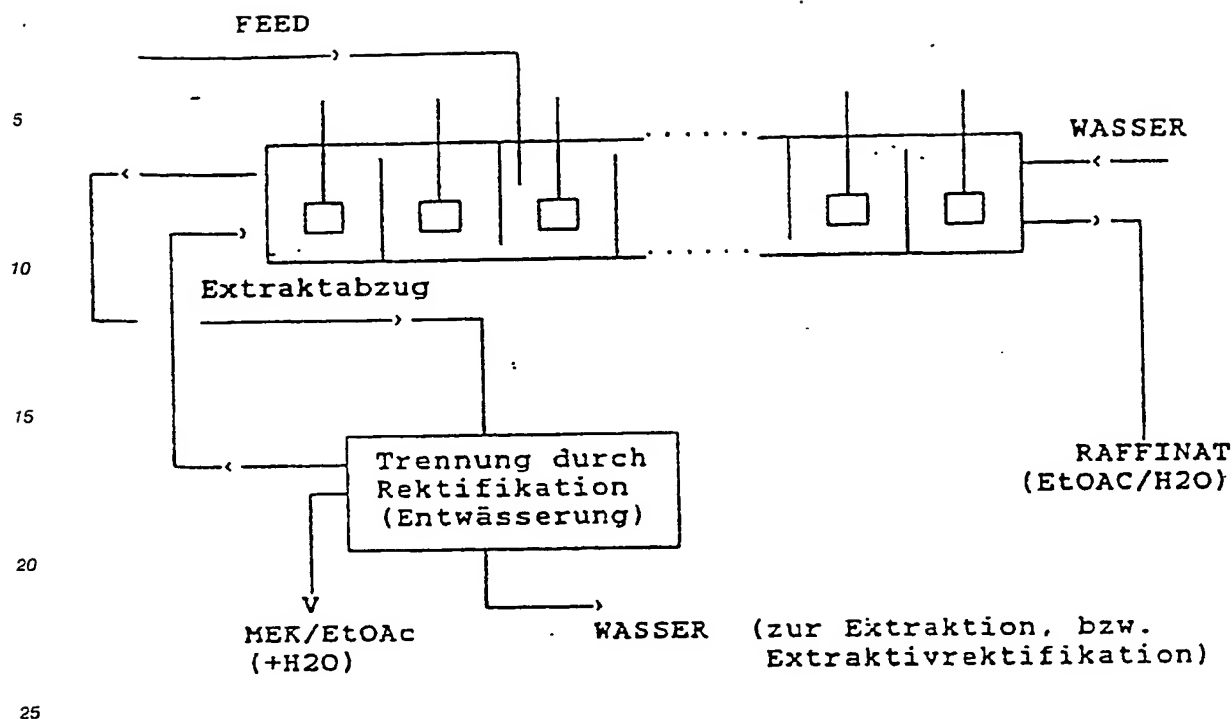


Schaubild 3: Fließbild der extraktiven Trennung in MEK/EtOAc und EtOAc

In einer 11-stufigen Mischer-Scheider-Batterie wurde die Extraktion im Gegenstrom mit Feedzuführung zum 3. Scheidetrichter ausgeführt (siehe Schaubild 3), wobei jeweils ein Scheidetrichter eine theoretische Trennstufe verwirklicht, da bei intensivem Schütteln ein Wirkungsgrad von 100 % erreicht wird.

Die Zulaufkonzentrationen waren entsprechend dem Destillat aus Kolonne K(1) = FEED und dem Destillat aus Kolonne K(3) = EXTRAKTRÜCKFÜHRUNG eingestellt worden.

Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse dieser Extraktion, wie sie der nachstehenden Tabelle II zu entnehmen sind, beweisen, daß

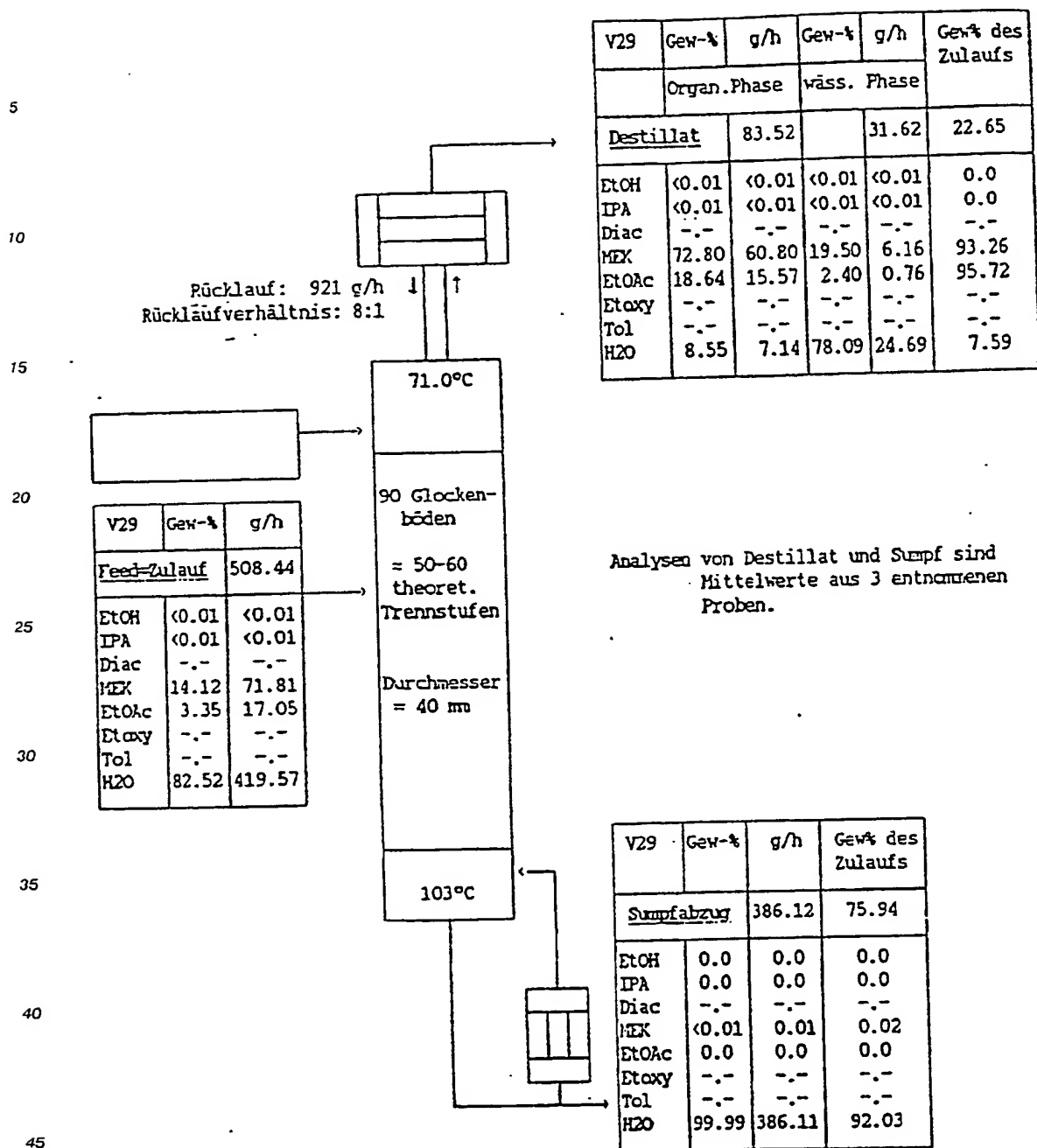
1. ein wäßriger Extrakt erhalten wurde, der 4,2 g EtOAc auf 13,8 g MEK enthielt; entsprechend einem MEK mit 29 Gew.-% EtOAc;
2. Ein Raffinat erzeugt worden ist, das 0,8 g MEK auf 96 g EtOAc beinhaltet; entsprechend einem EtOAc mit <1 Gew.-% MEK.

Tabelle II:

| Ergebnisse des Extraktionsversuches | | | | |
|-------------------------------------|-------------|---------------|-------------|----------|
| | Gew% MEK | Gew% EtOAc | Gew% H2O | g/Zyklus |
| Feed | 46.2 | 48.5 | 5.3 | 50 |
| Lösungsmittel | -.- | -.- | 100.0 | 342 |
| Rückführung | 75.5 | 18.9 | 5.6 | 45.2 |
| | Gew% MEK | Gew% EtOAc | Gew% H2O | g/Zyklus |
| Raffinat | 0.8 | 96.1 | 3.1 | 18.8 |
| Extrakt gem. | 13.8 | 4.2 | 82.0 | 417.3 |

8) Verfahrensstufe Lösungsmittelrückgewinnung (K3)

Aus dem ca. 80 % Wasser enthaltenden Extrakt S(6) liefert die Rektifikation K(3) als Destillat ein mit Wasser gesättigtes Gemisch, bestehend aus MEK und EtOAc im Verhältnis (80:20). Der Sumpf S(10) dieser Kolonne K(3) besteht nurmehr aus dem Extraktions-Lösungsmittel Wasser. Die in dieser Rektifikation erhaltenen Ergebnisse eines Beispiels sind im Schaubild 4 aufgeführt (Versuchsergebnis der Kolonne K(3)). Nach dieser Vorentwässerung hat in einer nächsten Stufe die restliche Trocknung des Mischlösungsmittels MEK/EtOAc zu erfolgen.



50 Schaubild 4: Kolonne 3: Wasserrückgewinnung für die Extraktion

55 9) Beispiele für die Entwässerung des Mischlösungsmittels

a) Selbstentwässerung durch das ternäre Azeotrop MEK/EtOAc/H₂O

Verschiedene Zusammensetzungen der drei Stoffe MEK, EtOAc und Wasser wurden in einer Kolonne jeweils 6 Stunden unter totalem Rücklauf destilliert. Dann erfolgte bei einem Rücklaufverhältnis von 30:1 die Entnahme einer Destillatprobe.

Kolonnendaten:

5 Schüttung 2-4 mm Drahtwendeln

Schütthöhe 1.5 m (in 6 Abschnitte unterteilt)

Trennleistung ca. 30 theoret. Böden, gemessen mit ETOH/IPA

Das Destillat war zweiphasig mit folgenden Zusammensetzungen:

| Komponente | Gew% | |
|------------------|------------------|---------------|
| | organische Phase | wäßrige Phase |
| MEK | 3.4 | 1.0 |
| EtOAc | 92.9 | 7.0 |
| H ₂ O | 3.7 | 92.0 |

20 Der Anteil der wäßrigen Phase beträgt nur ca. 0,5 Gew.-% des Gesamtgemisches, so daß das Netto-Wasser-Schleppvermögen für die im US-Patent 2 649 407 vor geschlagene azeotrope Selbstentwässerung als unzureichend zu bewerten ist.

25 b) Heteroazeotrop-Rektifikation mit Hilfsstoff

Es wurde gefunden, daß tiefsiedende Äther, genauso wie das in DE-3 606 121 erwähnte Cyclohexan mit Wasser Azeotrope bilden, jedoch im Gegensatz zu Cyclohexan keine Azeotrope mit MEK und EtOAc auftreten. Die entsprechenden azeotropen Zusammensetzungen sind in der zuvor beschriebenen Apparatur und Weise wie folgt ermittelt worden:

| Komponente | °C | Organische Destillatphase | | | | |
|------------------------|------|---------------------------|------------|----------|-----------------------|------------|
| | | Phasenanteil | Gew% EtOAc | Gew% MEK | Gew% H ₂ O | Gew% Lsgm. |
| Methyl-tert-butyläther | 52.0 | 97.7 | 0.0 | 0.0 | 1.45 | 98.46 |
| Diisopropyläther | 61.5 | 98.4 | 1.1 | 8.1 | 0.7 | 90.1 |
| Cyclohexan | 63.5 | 97.4 | 12.0 | 8.0 | 0.7 | 79.0 |

| Komponente | °C | wässrige Destillatphase | | | | | Netto-Wassertransport in % |
|------------------------|------|-------------------------|------------|----------|-----------------------|------------|----------------------------|
| | | Phasenanteil | Gew% EtOAc | Gew% MEK | Gew% H ₂ O | Gew% Lsgm. | |
| Methyl-tert-butyläther | 52.0 | 2.3 | 0.0 | 0.0 | 94.5 | 5.5 | 2.3 |
| Diisopropyläther | 61.5 | 1.6 | 0. | 0. | 90 | <1 | 1.5 |
| Cyclohexan | 63.5 | 2.6 | 3.0 | 6.0 | 90 | - | 2.3 |

55 Der erstmals für diese Zwecke eingesetzte MTBE erweist sich als am günstigsten, da sein Azeotrop bei gleichem Nettowassertransport wie Cyclohexan um 11°C niedriger siedet.

Beispiel für die azeotrope Entwässerung mit MTBE Extraktentwässerung (= Kolonne 4)

Die Entwässerungsversuche wurden diskontinuierlich in einer Füllkörperkolonne folgender Abmessungen durchgeführt.

5 Kolonnendaten:

Durchmesser : 15 mm

Schüttung : 2 - 4 mm Drahtwendeln

Schütthöhe : 1.25 m (unterteilt in 5 Schüsse)

Trennleistung: ca. 25 theor. Böden (ermittelt bei EtOH/IPA)

10 Entwässert wurden 1 l eines Gemisches, das mit Ausnahme des Wassergehaltes dem aufkonzentrierten und vorentwässerten Extrakt S(9) entsprach.

Zusammensetzung:

78.2 Gew-% MEK

20.2 Gew-% EtOAc

15 0.05 Gew-% Toluol

1.5 Gew-% Wasser

Die Wasserkonzentration war geringer gewählt worden, um den Entwässerungsvorgang in der kleinen Kolonne abzukürzen. Außerdem wurde Toluol in geringer Menge zugegeben, um zu überprüfen, ob es, unvorhergesehener Weise in den Extrakt gelangt, einen nachteiligen Einfluß auf die Entwässerung hat.

20 Am Kopf der Kolonne wurde ein Abscheider montiert, der vor Versuchsbeginn mit MTBE und Wasser gefüllt wurde. Zusätzlich wurden ca. 120 ml des Äthers in die Kolonne gegeben. Der Überlauf am Abscheider ließ einen Rückfluß der organischen Phase auf den Kopf der Kolonne zu.

Die Kolonne ist solange betrieben worden, bis die Wasserkonzentration im Sumpf unter 500 ppm lag. Dann wurde der Abscheider demontiert und ca. die Hälfte des Sumpfinhaltes in Fraktionen über Kopf

25 abgezogen.

Die Zusammensetzung der entnommenen Destillatproben (in Gew.-%) war:

| Probe | MTBE | MEK | EtOAc | Toluol | Wasser |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 30 D 1 | 84.489 | 6.644 | 6.467 | - | 2.40 |
| D 2 | 23.245 | 49.621 | 26.471 | - | 0.663 |
| D 3 | 9.449 | 64.955 | 25.052 | - | 0.544 |
| D 4 | 3.667 | 70.834 | 25.182 | - | 0.317 |
| D 5 | 1.120 | 74.689 | 24.030 | - | 0.161 |
| 35 Sumpf | 0.026 | 85.591 | 14.259 | 0.11 | 0.014 |

Die Destillationsergebnisse lassen erkennen, daß eine Abtrennung des Wassers vom Mischlösungsmittel mit MTBE möglich ist und auch die Abtrennung des MTBE selbst aus dem entwässerten Extrakt keine Schwierigkeiten bereitet.

10) Entwässerung des Raffinates in Kolonne K(5)

45 Die Entwässerungs-Versuche wurden in einer Füllkörperkolonne

Durchmesser : 15 mm

Schüttung : 2 - 4 mm Drahtwendeln

Schütthöhe : 1.25 m (unterteilt in 5 Schüsse)

Trennleistung: ca. 25 theor. Böden (ermittelt bei EtOH/IPA)

50 ausgeführt, deren Sumpf mit ca. 1 l eines Gemisches aus:

1 Gew-% MEK

94 Gew-% EtOAc

2 Gew-% Toluol

3 Gew-% Wasser

55 gefüllt war. Diese Zusammensetzung entspricht dem Raffinat, das die Extraktion verläßt. Zweck dieses Versuches war es zu zeigen, daß sich EtOAc mit MTBE entwässern läßt und daß sich MTBE von EtOAc auch dann noch im Sumpf abtrennen läßt, wenn kein Wasser mehr vorhanden ist (keine Bildung von Azeotropen).

An die Kolonne wurde ein Abscheider montiert, der vor Versuchsbeginn mit MTBE und Wasser gefüllt wurde. Zusätzlich wurden ca. 120 ml des Äthers in die Kolonne gegeben. Der Überlauf am Abscheider ließ einen Rückfluß der organischen Phase auf den Kopf der Kolonne zu.

Die Kolonne ist solange betrieben worden, bis die Wasserkonzentration im Sumpf unter 500 ppm lag. Dann wurde der Abscheider demontiert und ca. die Hälfte des Sumpfinhaltes in Fraktionen über Kopf abgezogen.

Die Konzentrationen der entnommenen Proben in Gew.-% enthält die folgende Tabelle.

| Probe | MTBE | MEK | EtOAc | Toluol | Wasser |
|-------|--------|-------|--------|--------|--------|
| D 1 | 81.207 | 0.161 | 17.022 | - | 1.61 |
| D 2 | 5.222 | 0.928 | 90.770 | - | 3.08 |
| D 3 | 0.839 | 1.179 | 94.803 | - | 3.18 |
| D 4 | 0.145 | 1.026 | 97.459 | - | 1.37 |
| Sumpf | - | 0.879 | 95.078 | 4.036 | 0.007 |

Die Destillate D1 bis D3 waren zweiphasig, wobei die Tabelle nur die Analyse der organischen Phase enthält, da der Anteil wäßriger Phase verhältnismäßig gering war.

Aufgrund der Analyse des Sumpfinhaltes nach Beendigung des Versuches läßt sich feststellen, daß das Sumpfprodukt der Raffinatentwässerung bei entsprechender Gestaltung der Rektifikationskolonne ätherfrei erhalten werden kann.

11) Verfahrensstufe Toluolabtrennung (K6)

Das Sumpfprodukt der Raffinatentwässerung aus Kolonne K(5) läßt sich durch eine einfache Rektifikation in wasserfreies EtOAc und Toluol trennen. Geringe Mengen MEK stören diese Destillation nicht.

Beispiel:

In einer Füllkörperkolonne

Durchmesser : 15 mm

Schüttung : 2 - 4 mm Drahtwendeln

Schütthöhe : 1.25 m (unterteilt in 5 Schüsse)

Trennleistung: ca. 25 theor. Böden (ermittelt bei EtOH/IPA)

wurde ein Gemisch aus EtOAc, Toluol und MEK, wie es dem Sumpfprodukt der Raffinatentwässerung entspricht, in einer diskontinuierlichen Rektifikation in Fraktionen zerlegt.

Zusammensetzung des eingesetzten Anfangsgemisches:

1 Gew.-% MEK

97 Gew.-% EtOAc

2 Gew.-% Toluol

0.03 Gew.-% Wasser

Bei einem Rücklaufverhältnis von 2:1 wurden 4 Destillatproben entnommen. Die Zusammensetzung dieser Fraktionen und die des Sumpfinhaltes nach Versuchsende enthält die Tabelle.

| Probe | MEK | EtOAc | Toluol | Wasser |
|-------|-------|--------|--------|--------|
| D 1 | 1.630 | 98.173 | - | 0.18 |
| D 2 | 1.367 | 98.584 | - | 0.04 |
| D 3 | 1.284 | 98.686 | - | 0.03 |
| D 4 | 1.248 | 98.732 | - | 0.02 |
| Sumpf | 0.909 | 96.609 | 2.48 | 0.003 |

Alle Destillate waren toluolfrei. Dieser Versuch zeigt deutlich, daß sich Toluol und EtOAc in einer

einfachen Rektifikation gut trennen lassen.

Ansprüche

5

1. Verfahren zur Trennung von diacetylhaltigen Gemischen aus Methylethylketon, Ethylacetat, Ethanol und Wasser, die gegebenenfalls Toluol, Isopropanol, Essigsäure und Kohlenwasserstoffe, insbesondere n-Hexan, enthalten, unter Bildung von Methylethylketon (mit etwa 20 Gew.-% Ethylacetat, höchstens 0,5 Gew.-% Ethanol und höchstens 0,1 Gew.-% Wasser), Ethylacetat (mit höchstens 1 Gew.-% Methylethylketon, höchstens 0,5 Gew.-% Ethanol und höchstens 0,05 Gew.-% Wasser) und Ethanol (mit höchstens 0,1 Gew.-% Methylethylketon, höchstens 1 Gew.-% Wasser und höchstens 1 Gew.-% Ethylacetat) von Lösungsmittelqualität zur Wiederverwendung,

gekennzeichnet durch die folgende Kombination von Verfahrensmaßnahmen:

a) die in dem Ausgangsgemisch gegebenenfalls enthaltene Essigsäure wird durch Neutralisation mit Natriumcarbonat eliminiert;

b) das durch Farbe und Geruch störende, in dem neutralisierten Ausgangsgemisch enthaltene Diacetyl wird durch Extraktiv-Rektifikation mit Wasser und nachfolgende Umsetzung mit Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, Alkali- oder Erdalkalicarbonaten oder Oximen entfernt oder als unterer Seitenstrom in aufkonzentrierter Form kurz oberhalb des bei der Extraktiv-Rektifikation entstehenden Sumpfes abgezogen;

c) das bei der Extraktiv-Rektifikation in der Stufe (b) entstehende Destillat, das frei von Alkoholen sein soll, wird als oberer Seitenstrom abgezogen und durch Gegenstrom-Extraktion mit Extraktückführung in ein Mischlösungsmittel aus etwa 80 Gew.-% Methylethylketon und etwa 20 Gew.-% Ethylacetat (wasserfrei gerechnet) und in nahezu wasserfreies Ethylacetat zerlegt;

d) die Entfernung des restlichen Wassers aus dem bei der Gegenstrom-Extraktion in der Stufe (c) entstehenden Raffinat erfolgt durch azeotrope Entwässerung mittels Äthern oder Kohlenwasserstoffen, deren azeotrope Siedepunkte mit Wasser unterhalb 70°C liegen;

e) Auftrennung des in der Stufe (d) erhaltenen Sumpfprodukts durch Rektifikation in praktisch reines Ethylacetat und praktisch reines Toluol;

f) Rückgewinnung und Rückführung der Hauptmenge des als Lösungsmittel für die Gegenstrom-Extraktion dienenden Wassers aus dem Extrakt der Gegenstrom-Extraktion durch Abdestillieren und Rückführung eines Teils der organischen Phase des dabei entstehenden kondensierten ternären Methylethylketon-Ethylacetat-Wasser-Gemisches in die Gegenstrom-Extraktion; und

g) Entfernung des restlichen Wassers aus dem ternären Methylethylketon-Ethylacetat-Wasser-Gemisch durch azeotrope Entwässerung mittels Äthern oder Kohlenwasserstoffen, deren azeotrope Siedepunkte mit Wasser unterhalb 70°C liegen, unter Bildung eines Sumpfprodukts aus Methylethylketon und Ethylacetat im Gewichtsverhältnis 80:20.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

a) die Entfernung des restlichen Wassers aus dem Raffinat der Gegenstrom-Extraktion in der Stufe (d) des Anspruches 1 durch azeotrope Entwässerung mittels Äthern oder Kohlenwasserstoffen (vorzugsweise unter Verwendung von Cyclohexan, n-Hexan und insbesondere Methyl-tert-butyläther) durchgeführt wird, wobei deren azeotrope Siedepunkte mit Wasser unterhalb 70°C liegen sollen;

b) die Rückführung des ternären Gemisches Methylethylketon-Ethylacetat-Wasser gemäß Stufe (f) des Anspruches 1 in eine Extraktionsstufe am Extraktionsende erfolgt;

c) der Zulauf (Feed) innerhalb der Extraktion (beispielsweise in die dritte Stufe von insgesamt 11 Stufen) zwischen dem Extraktionsende und dem Extraktionsanfang erfolgt;

d) die Entfernung des restlichen Wassers aus dem ternären Gemisch Methylethylketon-Ethylacetat-Wasser gemäß Stufe (g) des Anspruches 1 durch azeotrope Entwässerung mittels Äthern oder Kohlenwasserstoffen (vorzugsweise unter Verwendung von Cyclohexan, n-Hexan und insbesondere Methyl-tert-butyläther) durchgeführt wird, deren azeotrope Siedepunkte mit Wasser unterhalb 70°C liegen sollen, wobei für die Entfernung des restlichen Wassers aus dem Raffinat [Ethylacetat/(Toluol)/Wasser] und aus dem roh entwässerten Extrakt [ternäres Gemisch Methylethylketon-Ethylacetat-Wasser] vorzugsweise das gleiche Schleppmittel [Äther, Kohlenwasserstoffe] eingesetzt wird;

e) die wässrige Phase der in der obigen Stufe (d) beschriebenen Entwässerung die Wasserrückgewinnung (Kolonne 3) eingespeist wird und von dort mit dem abdestillierten Destillat (S7) [ternäres Gemisch Methylethylketon-Ethylacetat-Wasser] wieder in die in der obigen Stufe (d) beschriebene Restentwässerung ohne Schleppmittelverlust gelangt; und

f) nach der Umsetzung des Diacetyls in der verbleibenden wäßrigen Lösung der Alkohole, vorzugsweise Ethanol und Isopropanol, diese Alkohole durch Destillation zurückgewonnen werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Trennung eines Ausgangsgemisches (Feed), bestehend aus
- etwa 25 bis 30 Gew.-% Methylethylketon (MEK)
 - etwa 25 bis 35 Gew.-% Ethylacetat (EtOAc)
 - 5 etwa 20 bis 25 Gew.-% Ethanol (EtOH)
 - etwa 10 bis 15 Gew.-% Wasser (H₂O)
 - etwa 1 Gew.-% Isopropanol (IPA)
 - etwa 0,5 Gew.-% Toluol (Tol)
 - etwa 0,2 Gew.-% Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise n-Hexan (Hex)
 - 10 etwa 2,5 Gew.-% Ethoxypropanol und Propylenglycolmethyläther (Etoxy)
 - etwa 0,2 Gew.-% Essigsäure (AcOH) und
 - etwa 0,2 Gew.-% Diacetyl (Diac)
- in wiederverwendbares Methylethylketon (mit etwa 20 Gew.-% EtOAc, höchstens 0,5 Gew.-% EtOH und höchstens 0,1 Gew.-% H₂O), Ethylacetat (mit höchstens 1 Gew.-% MEK, höchstens 0,5 Gew.-% EtOH und
- 15 höchstens 0,05 Gew.-% H₂O) und Ethanol (mit höchstens 1 Gew.-% MEK, höchstens 1 Gew.-% H₂O und höchstens 1 Gew.-% EtOAc) von Lösungsmittelqualität
- a) das Ausgangsgemisch (Feed) durch Zugabe von Natriumcarbonat neutralisiert wird zur Eliminierung der darin enthaltenen Essigsäure,
 - b) der neutralisierte Zulauf Feed S (1) durch Extraktiv-Rektifikation in einer Rektifikationskolonne K (1)
 - 20 mit einem zurückgeführten Wasserstrom S (4) in die drei Ströme S (2), S (3) und S (5) zerlegt wird,
 - c) am Kopf der Kolonne K (1) ein Gemisch S (3) aus etwa 1/4 MEK und etwa 3/4 n-Hexan (mit etwa 1 Gew.-% Wasser) als obere Phase in einem Phasenabscheider A (1) abgezogen wird, wobei die untere wäßrige Phase in die Kolonne zurückfließt, und das anschließend getrocknete Lösungsmittelgemisch aus n-Hexan und MEK der weiteren Verwendung zugeführt wird;
 - 25 d) mit dem Sumpf S (2) der Kolonne K (1) das gesamte Diacetyl zusammen mit EtOH, IPA, Etoxy (sowie eventuell vorhandenen geringen Mengen Natriumacetat aus der Essigsäureneutralisationsstufe (a)) in wäßriger Lösung abgezogen wird unter weitgehender Entfernung von MEK und EtOAc aus dem Sumpfablauf oder
 - e) das Diacetyl, das sich kurz oberhalb des Sumpfes von K (1) angereichert hat, als unterer
 - 30 Seitenstrom in aufkonzentrierter Form abgezogen wird;
 - f) als oberer Seitenstrom aus der Kolonne K (1) ein Destillat S (5) abgezogen wird, das - frei von Diacetyl und auch frei von Alkoholen - etwa je zur Hälfte aus MEK und EtOAc neben 5 Gew.-% Wasser und etwa 1 Gew.-% Toluol besteht,
 - g) als Rektifikations-Hilfsmittel Wasser S (4) verwendet wird, das ein Regenerat (Teil)des Sumpfabzugs) aus weiter unten beschriebenen Entwässerungskolonnen K (2) und K (3) stammt, wobei geringe
 - 35 Restgehalte an MEK und EtOAc nicht stören;
 - h) in einer Kolonne K (2) aus dem Sumpfprodukt S (2) der Kolonne K (1) der Hilfsstoff Wasser für die Kreisläufe zurückgewonnen wird, indem ein Gemisch aus EtOH/IPA/Etoxy/Diacetyl/Wasser als Destillat S (11) abgezogen wird, wobei der Sumpfstrom S (12) zur Extraktiv-Rektifikation in der Kolonne K (1) und als
 - 40 Lösungsmittel S (27) bzw. S (14) der weiter unten beschriebenen Gegenstrom-Extraktion dient und ein dem Wassergehalt des Feed und der Frischwasserzufuhr zum Lösungsmittel S (14) entsprechende Menge S (26) des Stromes S (27) ausgeschleust wird, wodurch auch das in geringen Mengen bei der Neutralisation gebildete Natriumacetat, falls es nicht schon zuvor aus dem Zulauf der Kolonne K (1) entfernt worden war, abgeführt wird;
 - 45 i) das Destillat S (11) auf an sich bekannte Weise durch Alkoholabsolutierung vom Wasser befreit wird, wobei gleichzeitig das Diacetyl durch Zugabe kleiner Mengen Alkalihydroxid oder Alkalicarbonat durch Kochen zerstört oder durch Reagentien wie Hydroxylamin, Alkalisulfit und dgl. chemisch gebunden wird, wodurch Diacetyl ohne Verluste durch Verseifung von EtOAc oder durch Umsetzung von MEK, die beide bereits aus dem Ausgangsgemisch entfernt worden sind, dem Gemisch entzogen wird durch Ausschleusen
 - 50 des mit tiefschwarzen Zersetzungsprodukten des Diacetyls in sehr geringer Menge als Sumpfprodukt anfallenden Abwassers;
 - j) das Destillat S (5) zu der mit Wasser S (14) als Lösungsmittel ausgeführten Gegenstromextraktion mit Extraktücklauf S (8) geführt wird;
 - k) in der Gegenstrom-Extraktion mit Extraktücklauf als Extrakt eine wässrige Lösung S (6) erhalten
 - 55 wird, die etwa 83 Gew.-% Wasser enthält und die MEK und EtOAc im Verhältnis von mindestens 4:1 enthält, während als Raffinat S (15) ein Gemisch aus etwa 93 Gew.-% EtOAc und etwa 3 Gew.-% Wasser sowie praktisch dem gesamten Toluol (etwa 2 Gew.-%) erhalten wird,
 - l) die Menge des Extraktionsmittels Wasser und der Extraktücklauf so aufeinander abgestimmt

werden, daß der MEK-Gehalt des Raffinats 1 Gew.-% nicht übersteigt, um die Reinheitsanforderungen des EtOAc zu erfüllen;

5 m) der Extraktstrom S (6) und die wässrige Phase S (21) aus dem Abscheider A(2) in der Vorentwässerungskolonne K (3) aufgearbeitet werden unter Bildung eines Destillats S (7), das besteht aus einem wassergesättigten Gemisch von 72 Gew.-% MEK und 18 Gew.-% EtOAc, das teils als Extrakt rücklauf S (8) dient und teils zur Befreiung von restlichem Wasser der Kolonne K (4) als S (9) zugeführt wird, und unter Bildung von Wasser S (10) im Sumpf, das zur Extraktiv-Rektifikation in die Kolonne K (1) zurückgeführt wird, so daß sich die Kolonnen K (3) und K (4) betriebsstabil gegen Restkonzentrationen im Strom S (21) verhalten;

10 n) in einer Kolonne K (4) das etwa 10 Gew.-% Wasser enthaltende MEK/EtOAc-Gemisch durch Azeotrop-Rektifikation mit einem Äther, vorzugsweise MTBE, entwässert wird, wobei das im Verhältnis 4:1 anfallende, wasserfreie Mischlösungsmittel S (22) aus MEK und EtOAc dampfförmig aus dem Sumpf abgezogen wird, um ein sauberes Produkt zu gewährleisten;

15 o) die aus der Gegenstrom-Extraktion stammende, hauptsächlich EtOAc enthaltende, wassergesättigte Raffinatphase S (15) in einer Kolonne K (5) ebenfalls durch Azeotrop-Rektifikation mit einem Äther, vorzugsweise MTBE, entwässert wird;

p) die Destillate S (17) und S (16) aus den Kolonnen K (4) und K (5), die beide Azeotrope von MTBE mit Wasser sind, gemeinsam als Strom S (18) auf einen gemeinsamen Abscheider A (2) geführt werden, und

20 q) der wasserfreie Sumpfabzug S (23) aus der Kolonne K (5), der etwa 97 Gew.-% EtOAc, etwa 2 Gew.-% Toluol und etwa 1 Gew.-% MEK enthält, durch einfache kontinuierliche oder diskontinuierliche Rektifikation in einer Kolonne K (6) in Toluol S (25) mit etwa 1 Gew.-% Rest-EtOAc und ein Destillat S (24) mit 99 Gew.-% EtOAc und 1 Gew.-% MEK zerlegt wird.

25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Durchführung der Azeotrop-Rektifikation in den Kolonnen K (4) und K (5) ein Äther aus der Gruppe Ethyläther, Ethylvinyläther, Methylpropyläther, Methylpropenyläther, Isopropylvinyläther, Isopropenylethyläther, Ethylpropyläther, Propylvinyläther, Allylvinyläther, Isopropyläther, cis-1-Butenyl-methyläther, tert-Butenyläther oder trans-1-Butenylmethyläther verwendet wird.

30 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Azeotrop-Rektifikation in der Kolonne K (4) und die Azeotrop-Rektifikation in der Kolonne K (5) unter Verwendung des gleichen Äthers als Schleppmittel durchgeführt werden.

35

40

45

50

55

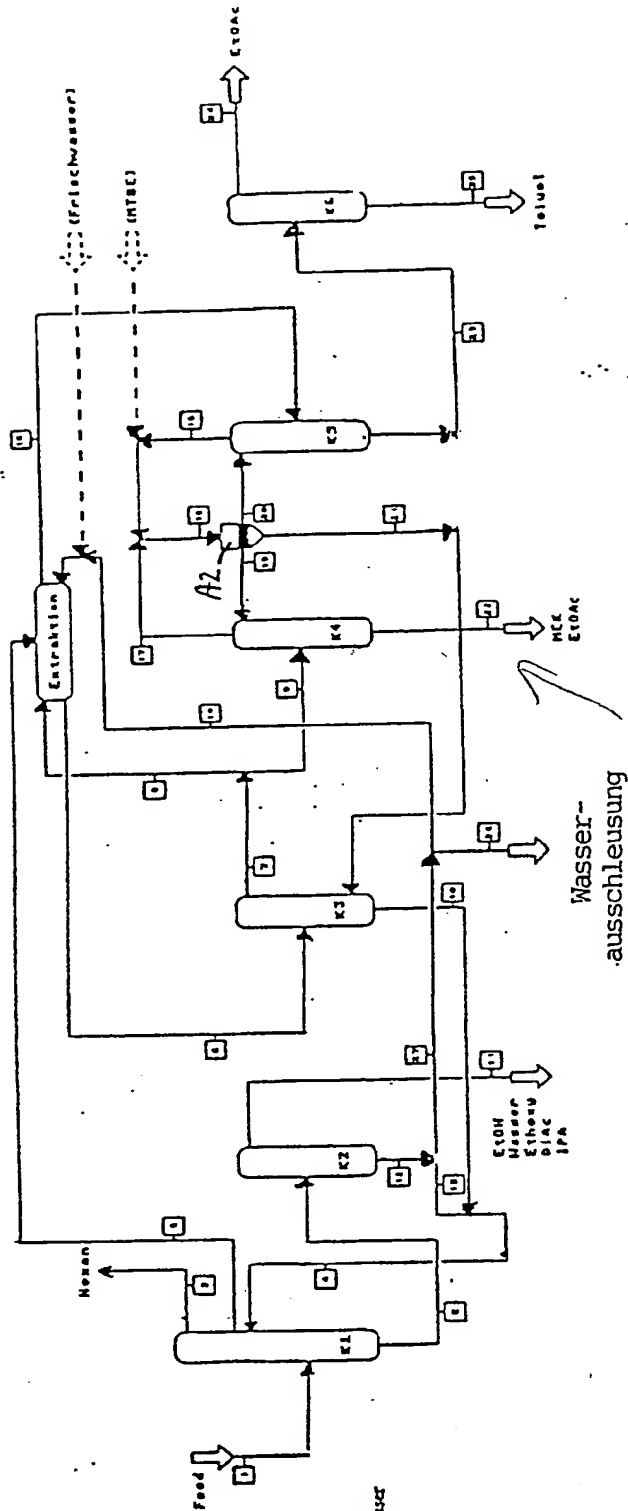


Abb. 1

Erklärungen

- K1 : Extraktmischfließen mit Wasser
- K2 : Wasserrückgewinnung
- K3 : Lösungsmittelrückgewinnung
- K4 : für die Extraktion
- K5 : Extraktentwässerung
- K6 : Auffüllentwässerung
- K7 : Totwassertrennung

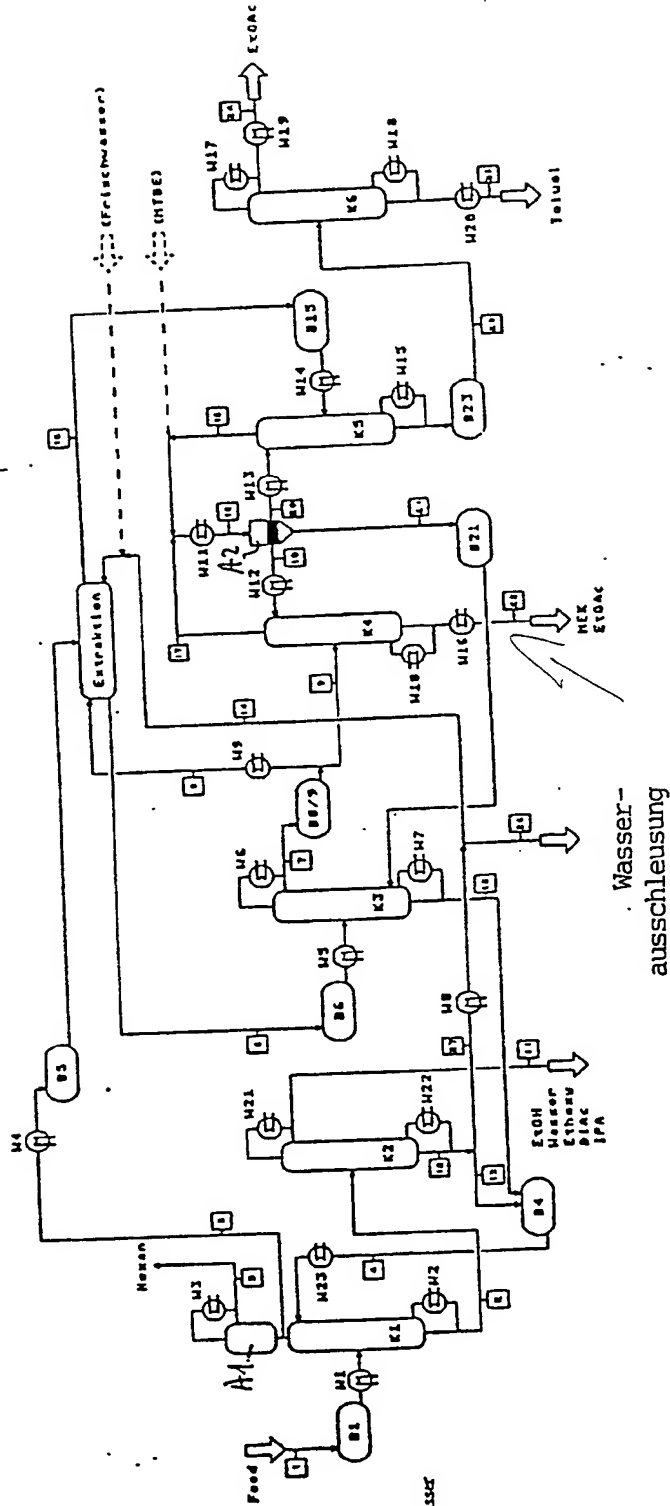
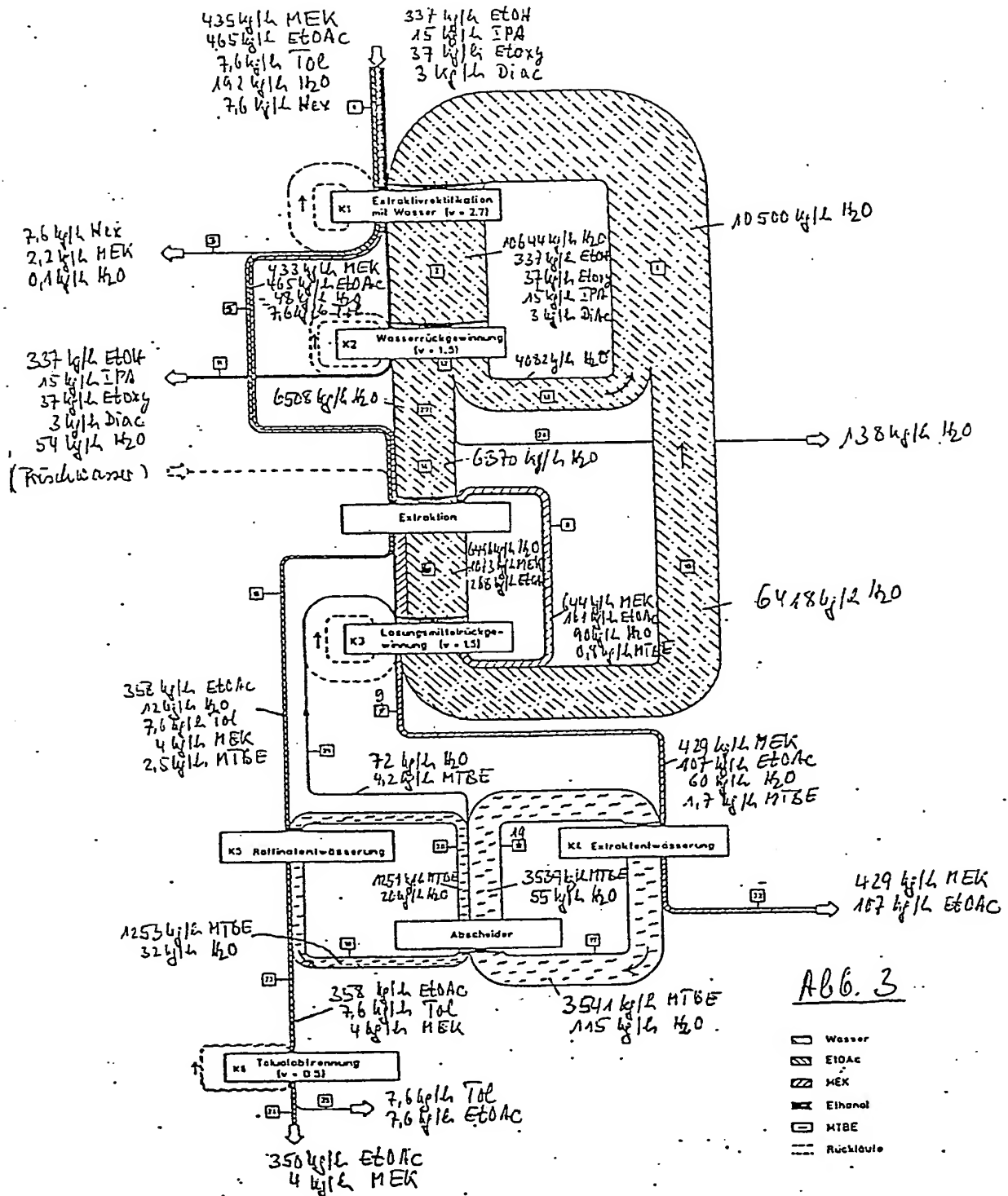


Abb. 2

Legende

- K : Destillationskolonnen mit Wasser
- B : Vorratsbehälter
- M : Lösungsmittelbehälter
- K : Destillationskolonnen für die Destillation
- K : Destillationskolonnen
- K : Raffinationskolonnen
- K : Toluolbehälter





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90103447.0

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|--|---|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4) |
| D, A | <u>US - A - 2 702 783</u> (HARRISON) * Patentansprüche * | 1 | B 01 D 3/00 B 01 D 3/40 B 01 D 3/34 B 01 D 3/36 C 07 C 45/83 |
| D, A | <u>US - A - 2 862 853</u> (LUKE) * Patentansprüche * | 1 | |
| A | DERWENT ACCESSION No. 88-041 178 (06) Questel Telesystems (WPIL) Derwent Publications Ltd., London * Abstract * & SU - A - 1 318 585 (ALTAI POLY) | 1 | |
| A | DERWENT ACCESSION No. 70-37 442R (21) Questel Telesystems (WPIL) Derwent Publications Ltd., London * Abstract * & SU - A - 250 121 (BLYUMBERG EA GELPERIN NJ) | 1 | |
| A | <u>US - A - 4 470 881</u> (BERG) ----- | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | | |
| Recherchenort WIEN | | Abschlußdatum der Recherche 25-04-1990 | Prüfer BECKER |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | | | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument |

EPA Form 1503 03 82